

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

24

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/68156 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: A61L 15/18,  
15/60, B01J 20/30

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,  
Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679 München  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03012

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. März 2001 (16.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 13 217.0 17. März 2000 (17.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT,  
Friedrich [DE/DE]; Hünfelderstr. 20, 60386 Frankfurt  
(DE). HERFERT, Norbert [DE/DE]; Obergasse 59a,  
63674 Altenstadt (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE];  
Joseph-Haydn-Str.7, 67165 Waldsee (DE). FRENZ,  
Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, 55246 Mainz-Kos-  
theim (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstr. 6,  
60386 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYDROPHILOUS, HYDROGEL-FORMING POLYMERS THAT ARE CAPABLE OF SWELLING AND COMPRISE  
AN ALUMOSILICATE PORTION

(54) Bezeichnung: HYDROPHILE, QUELLFÄHIGE HYDROGEL-BILDENDE POLYMERE MIT ALUMOSILIKATANTEIL

(57) Abstract: The present invention relates to hydrophilous, hydrogel-forming polymers that are capable of swelling and comprise  
an alumosilicate portion. The invention also relates to the use of said polymers as superabsorbents for absorbing aqueous liquids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellfähige, Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosili-  
katanteil und die Verwendung dieser Polymere als Superabsorber zur Absorption wässriger Flüssigkeiten.

WO 01/68156 A1

BEST AVAILABLE COPY

Hydrophile, quellfähige Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellfähige, Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil und die Verwendung dieser Polymere als sogenannte Superabsorber zur Absorption  
10 wäßriger Flüssigkeiten.

Finden Hydrogele im Hygienebereich Anwendung, so werden sie Körperflüssigkeiten wie Urin oder Menstruationsblut ausgesetzt. Die Körperflüssigkeiten können unangenehm riechende Komponenten enthalten oder bilden. Da es aus Kostengründen unerwünscht ist, den  
15 Hygieneartikel nach jedem Absorptionsvorgang zu wechseln, ist es erforderlich, die Geruchsfaktoren zu eliminieren.

U.S. Patent 5,037,412 beschreibt den Einsatz einer desodorierenden Substanzmischung in Flüssigkeiten absorbierenden Artikeln, die es erlaubt, die Geruchsentwicklung aus sauren, basischen und neutralen Komponenten zu absorbieren. Die Substanzen, die der Absorption saurer Gerüche dienen, sind typischerweise anorganische Carbonate, Bicarbonate, Phosphate, Biphosphate, Sulfate, Bisulfate oder Mischungen derselben mit einem pH-Wert von größer als  
20 7. Die anorganischen Komponenten machen 40 bis 65 % der desodorierenden Mischung aus. Die Bindung basischer geruchsbildender Substanzen erfolgt über saure Substanzen wie Ascorbinsäure, Stearinsäure, Zitronensäure, Maleinsäure oder Polyacrylsäure. Letztere werden zu 30 - 45 % in der desodorierenden Mischung eingesetzt. Zur Absorption neutraler Gerüche dienen neutrale Komponenten wie Aktivkohle, Silica, Polystyrolerivate, Zeolithe, Molekularsieb und Stärke mit Einsatzmengen bis 10 % der Gesamt-  
25 Mischung. Ein Vorteil besteht im Einsatz der trockenen desodorierenden Substanzmischung, die im Gegensatz zu den sonst üblichen flüssigen Deodorants, die der superabsorbierenden Substanz zugesetzt werden, keine spezielle Herstellung und Verpackung benötigt. Als Nachteil erweist sich allerdings der getrennte Einbau der desodorierenden Substanzmischung und des superabsorbierenden  
30 Materials in den Hygieneartikel, so daß durch diese Technik Abstriche bei Absorptionsvermögen und Geruchsbindung in Kauf zu nehmen sind.

US 4,795,482 beschreibt den Einsatz eines Molekularsiebs des Typus  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mit molarem Verhältnis von mindestens 35, bevorzugt  
45 200 bis 500, bei der Geruchsbindung. Mindestens 90 % der Gerüststruktur müssen aus Siliciumoxid-Tetraedern bestehen. Der Poren-

durchmesser sollte mindestens 0.55 nm betragen. Nachteilig wirkt sich die geringe Absorptionskapazität des Materials von weniger als 10 Gew.% aus (Testung an Wasser).

- 5 WO 98/28478 beschreibt einen Hygieneartikel, der aus einer Schicht mit hydrophilem Fasermaterial besteht und unter Einsatz von Latexbindern und unter Zusatz einer Mischung aus einer geruchsbindenden bzw. die Geruchsbildung hemmenden Substanz und wasserabsorbierenden Partikeln hergestellt ist. Geruchsbindende
- 10 bzw. die Geruchsbildung hemmende Substanzen sind antibakterielle Verbindungen, wie z.B. halogenierte Phenylene, Kupferverbindungen, insbes. Kupferacetat, Zeolithe, und saure Substanzen, wie Ascorbinsäure, Stearinsäure, Zitronensäure, Maleinsäure und Polyacrylsäure. Nachteilig ist auch hier der getrennte Einbau von
- 15 Flüssigkeiten absorbierendem geruchshemmendem Material und superabsorbierender Komponente, die bei Kombination in aller Regel ein schlechteres Eigenschaftsprofil aufweisen als die Einzelkomponenten.
- 20 Die Herstellung und Verwendung der zur Hydrogelbildung befähigten, Flüssigkeiten absorbierenden Polymere ist in zahlreichen Patentpublikationen beschrieben, wie z.B. EP-A-316 792, EP-A-400 283, EP-A-343 427, EP-A-205 674, DE 4 418 818.
- 25 Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohem Aufnahmevermögen unter Druck bilden, werden die Polymerisat-Partikel einer nachträglichen Oberflächenbehandlung, der sogenannten Nachvernetzung, unterworfen.
- 30 Bevorzugt werden zur Nachvernetzung solche Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Polymere kovalente Bindungen ausbilden können, siehe z. B. EP-A-0 349 240 und US 5,409,771. Man bezeichnet
- 35 net solche Substanzen als Vernetzungsmittel oder Vernetzer.

Die nachträgliche Zugabe von feinteiligen amorphen Polykieselsäuren (Silica), wie AEROSIL® oder CAB-O-SIL® oder Bentoniten, auf die Oberfläche von Pulvern oder Granulaten zur Konfektionierung

40 absorbierender Polymere ist ebenfalls bekannt. So lehren die US 5,140,076 und US 4,734,478 den Zusatz von Silica bei der Oberflächennachvernetzung von trockenen Pulvern absorbierender Polymere mit carboxylgruppenreaktiven Vernetzersubstanzen. Ferner beschreibt die US-4 286 082 Mischungen von Silica mit absorbieren-

45 den Polymeren für den Einsatz in Hygieneartikeln.

Die JP 65 133 028A und JP 61 017 542B beschreiben Mischungen von

## 3

hydrophoben Silica-Typen mit absorbierenden Polymeren. Die EP-A-0 341 951, US 4,990,338 und US 5,035,892 beschreiben den Einsatz von Silica bei der Herstellung antimikrobiell ausgerüsteter absorbierender Polymere. In der US 4,535,098 und EP-A-0 227 666 ist schließlich der Zusatz von kolloidalen Trägersubstanzen auf Basis Silica zur Steigerung der Gelstärke absorbierender Polymere beschrieben.

Generell werden durch diese Mischungen der getrockneten superabsorbierenden Polymere mit Silica-Pulver, bei denen die Zusatzstoffe lediglich auf der Oberfläche des Polymers haften, die Oberflächeneigenschaften der absorbierenden Hydrogele, nicht jedoch die intrinsischen Absorptionseigenschaften verändert. So werden sie z.B. hydrophiliert oder hydrophobiert, wodurch vorrangig die Flüssigkeitsaufnahmegeschwindigkeit beeinflusst wird:

In der WO 99/64515 ist die Herstellung wäßrige Flüssigkeiten absorbierender Hydrogele durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Carbonsäuren beschrieben, wobei Silikate vor, während und nach der Polymerisation zugegeben werden. Die gequollenen Polymerpartikel weisen zwar eine verbesserte mechanische Stabilität, sowie eine gesteigerte Flüssigkeitspermeabilität auf. Wegen der fehlenden Ladungen im Silikat-Grundgerüst kann sich jedoch kein osmotischer Druck aufbauen. Somit liefert ein neutrales Silikat-Grundgerüst keinen Beitrag zum osmotischen Quelldruck des Hydrogels, was sich negativ auf das Absorptionsvermögen auswirkt.

Die WO 99/55767 beschreibt ionisch vernetzte Hydrogele durch Polymerisation carboxylgruppenhaltiger Monomere, wobei vor, während und nach der Polymerisation Aluminationen zugesetzt werden. Die Gegenwart ionischer Vernetzungsstellen gewährleistet zwar durch deren Rekombinationsfähigkeit eine verbesserte Gelstabilität bei mechanischer Belastung. Die Salzstabilität dieser Hydrogele ist jedoch unzureichend, so daß ein vorzeitiges Kollabieren der Netzwerkstruktur bei höheren Salzgehalten nicht zu vermeiden ist.

Allen diesen Polymeren ist jedoch gemeinsam, dass die Flüssigkeitsdurchlässigkeit (Permeabilität) durch gequollenes Gel unbefriedigend ist.

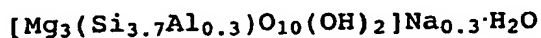
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Hydrogel-bildende Polymere bereitzustellen, welche gesteigerte Flüssigkeitspermeabilität sowie verbesserte Geruchsbindungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil gelöst. Hydrogele mit Alumosili-

katstruktur entstehen durch Verwendung von Alumosilikaten, die vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion, aber noch vor der Trocknung der Hydrogele diesen zugesetzt werden. Die Alumosilikatstrukturen können hierbei auch in-situ im Reaktionsmedium generiert werden.

Unter dem Begriff Alumosilikate versteht man Silikate, in denen die Siliciumatome teilweise durch Aluminiumatome ersetzt sind. Da das Aluminiumatom eine positive Kernladung weniger als das Siliciumatom aufweist, erhöht sich mit jedem an Stelle eines Siliciumatoms eintretenden Aluminiumatom die negative Ladung des Gitter-Anions um eine Einheit, so daß zur Neutralisation des Moleküls zusätzliche Kationen erforderlich sind. Neben den Aluminiumatomen können Alumosilikate auch weitere Metallatome eingebaut enthalten, insbesondere Alkali- u. Erdalkalimetallatome, wie Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn. Die Alumosilikate können Schichtstruktur oder Raumnetzstruktur aufweisen. Erfindungsgemäß brauchbar sind sowohl natürlich vorkommende als auch synthetische Alumosilikate.

Alumosilikate sind zum einen als natürlich vorkommende Substanzen bei den Glimmern zu finden. Glimmer sind Schichtsilikate mit Blattstruktur und bestehen aus Tetraederschichten, die durch Kondensation aufgebaut werden können. Die Tetraeder einer Schicht sind dabei alle in eine Richtung ausgerichtet und es ist stets eine Oktaederschicht ankondensiert. Je nachdem, wie die Oktaederschicht aufgebaut ist, unterscheidet man tri-oktaedrische und di-oktaedrische Schichtsilikate, siehe z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16, 551-562 (1990). Innerhalb der Tetraederschichten sind dabei einzelne Siliciumatome durch Aluminiumatome ersetzt. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß brauchbares Alumosilikat mit Schichtstruktur ist das synthetische Alumosilikat Saponit. Synthetischer Saponit (CAS-Nr. 1319-41-1) ist im Handel als weißes, geruchloses Pulver erhältlich und besitzt die Formel



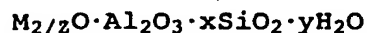
Es handelt sich um ein tri-oktaedrisches Schichtsilikat. Die negative Überschußladung in den Silikatschichten, die durch den teilweisen Austausch der Si-Atome durch Aluminium resultiert, wird durch zwischengelagerte Natrium-Ionen kompensiert, die wiederum leicht durch andere Kationen ausgetauscht werden können. Beispiele für brauchbare natürlich vorkommende Glimmer sind Muskowit, Biotit, Phlogopit, Lepidolith, Zinnwaldit, Paragonit, Montmorillonit.

## 5

In der Raumnetzstruktur sind die übereinanderliegenden Schichten wie beim Siliciumdioxid durch feste Atombindungen miteinander verknüpft. Es liegt also ein hochkristallines Alumosilikat-Netzwerk vor, das aus den tetraedrischen Einheiten  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and

5  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  aufgebaut ist. Silicium und Aluminium sind über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Es liegt also ein festes, anionisches Raumnetzwerk vor, welches von langen Kanälen durchzogen ist. Im Innern dieser Röhren befinden sich die Wassermoleküle und die Alkali- bzw. Erdalkalitionen der Alumosilikate. Sie können

10 leicht ausgetauscht werden, ohne daß sich der Charakter des Kristallgitters ändert. Bevorzugte Alumosilikate mit Raumnetzstruktur sind Zeolithe der Zusammensetzung



15

worin M für H oder ein ein- oder zweiwertiges Metall steht, z der Wertigkeit von M entspricht, x für eine Zahl im Bereich von 1,8 bis 12 steht u.

20 y für 0 bis 8 steht.

M steht insbesondere für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, wie Na, K, Mg oder Ca.

Zeolithe, einschließlich ihrer Gewinnung und der Herstellung synthetischer Zeolithe ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of

25 Industrial Chemistry, VCH-Wiley, Vol. A 28, 475-504, 1996. Beispiele für brauchbare Zeolithe sind Mordenit, Heulandit, Eriomit sowie die synthetischen Zeolithe Zeolith NaA, NaY, ZSM-5 und insbesondere die Wessalith-Typen (Fa. Degussa).

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden olefinisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen, wobei vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion ein Alumosilikat zugesetzt wird, und das so erhaltene Hydrogel danach

35 bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

Die Alumosilikat-Verbindungen werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 100 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 80 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 50 Gew.%, speziell 1 bis 10 Gew.%, berechnet

40 auf den Feststoffgehalt an Alumosilikat und bezogen auf das Polymergewicht ohne Alumosilikatverbindung, eingesetzt.

Hydrogel-bildende Polymere sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem

45 oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in

6

wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate, Alginate und Carrageenane.

Bevorzugte Hydrogel-bildende Polymere sind vernetzte (Co)Polymere mit Säuregruppen, die vollständig oder teilweise in Form ihrer Salze, in der Regel Alkali- oder Ammoniumsalze, vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wäßrigen Flüssigkeiten besonders stark zu Gelen auf.

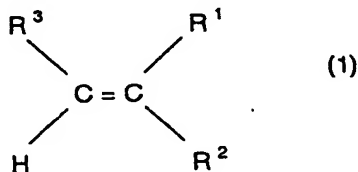
- 10 Bevorzugt sind Polymere, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen (Gelvernetzung, siehe z. B. EP 671 418 A).

Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>25</sub>-Carbonsäuren oder deren Anhydride, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomere können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Die bevorzugt eingesetzten Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

40



45

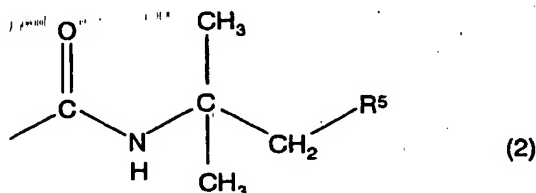
worin

7

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,  
 R<sup>2</sup> die Gruppe -COOR<sup>4</sup>, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe,  
 die mit (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine  
 Gruppe der Formel (2)

5

10



R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe,  
 R<sup>4</sup> Wasserstoff, Amino- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkyl und  
 15 R<sup>5</sup> die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe oder die Carboxyl-  
 gruppe bedeuten.

Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol  
 oder n-Butanol.

20

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Me-  
 thacrylsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätz-  
 25 liche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzupolymerisie-  
 ren, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den säuregruppentra-  
 genden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören bei-  
 spielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättig-  
 ten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylfor-  
 30 mamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, Acrylnitril und  
 Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispie-  
 lsweise Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren wie Vi-  
 nylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit  
 mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z. B. Ethylvinyle-  
 35 ther oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch  
 ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen  
 C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Malein-  
 säure, Halbester von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremonomethyle-  
 ster, N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolac-  
 40 tam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten ein-  
 wertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis  
 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propyle-  
 noxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäu-  
 reester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder  
 45 Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M<sub>n</sub>) der Polyalkylengly-  
 kole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geei-



gnete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

Diese säuregruppenfreien Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese Säuregruppen freien Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% zugesetzt.

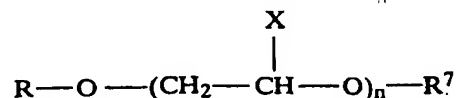
10

Bevorzugt sind vernetzte Polymere aus säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und keine bzw. 0,1–40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, monoethylenisch ungesättigten Monomere ohne Säuregruppen einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25–100% als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel

30



35

wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Phenyl oder (Meth)acryloyl,

X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl oder Phenyl.

45

Die erfindungsgemäßen Polymere können durch Zusatz von Alumosilikatverbindungen zu den oben bezeichneten Monomeren und / oder Grundpolymeren ohne Zusatz von Vernetzersubstanzen erhalten werden. Bevorzugt werden jedoch Vernetzersubstanzen zugesetzt.

5 Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylen glykoldiacrylate und Polyethylen glykoldimethacrylate, die  
10 sich jeweils von Polyethylen glykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylen glykoldiacrylat, Ethylen glykoldimethacrylat, Propylen glykoldiacrylat Propylen glykoldimethacrylat, Butandiol diacyrat, Butandiol dimethacrylat, Hexandiol diacyrat, Hexandiol dimethacrylat,  
15 Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. mehrfach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Dialkyl-  
20 diallyl ammoniumhalogenide wie Dimethyldiallyl ammoniumchlorid und Diethyldiallyl ammoniumchlorid, Tetraallylethylen diamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylen glykoldivinylether von Polyethylen glykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropan diallylether, Butandiol divinylether, Pentaerythrit-  
25 triallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylen glykoldiglycidylether oder Polyethylen glykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritol triallylether oder Allylalkohol, und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylen glykoldiacrylate  
30 und Polyethylen glykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylen glykoldiacrylat, Ethylen glykoldimethacrylat oder Triacyrate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an  
35 1 Mol Glycerin, Pentaerythrit triallylether und/oder Divinylharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und  
40 mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z. B. Hydroxyalkylester der oben genannten  
45 monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethy-

## 10

- lacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie z. B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-Methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie
- 5 N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-Methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-Propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylamino-
- 10 ethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Ferner kann z. B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.
- 15 Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Die hierfür geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d. h. Hydroxyl-,
- 20 Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid,
- 25 Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylen-
- 35 diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Methylpifluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-Dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazoli-
- 40 done, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Dialkyldimethylammoniumchlorid, sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispiels-
- 45 weise Methylchlorid quaterniert sind.

## 11

Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Polyamine oder deren quaternierte Salze. Als Polyamine kommen beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetraamin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4 000 000 in Betracht.

Die Menge an Vernetzer liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxide, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohecanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylper-2-Ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-Ethylhexyl)peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxidicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-Dimethylen)Isobutyramidin-Dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)Isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis[2-(2'-Imidazolin-2-yl)Propan]Dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-Cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Men-

gen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht.

- 5 Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze wie
- 10 Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise  $3 \times 10^{-6}$  bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redox-
- 15 katalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator so-

- 20 genannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte  $\alpha$ -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate,
- 25 Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-Ethyl-4-Azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-Ethyl-4-Azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-Ethyl-4-Azidobenzoat,
- 30 5-Azido-1-Naphthyl-2'-(N,N-Dimethylamino)Ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)Maleinimid, N-Acetyl-4-Sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-Azidobenzyliden)Cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-Azidobenzyliden)-4-Methylcyclohexanon. Die Photoini-
- 35 tiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bei der nachträglichen Vernetzung (Gelvernetzung) werden Poly-

- 40 mere, die durch die Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomeren hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen re-
- 45 aktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen.

## 13

Geeignete reaktive Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen, ebenso Beispiele für solche Vernetzer.

- 5 Weitere geeignete Vernetzer zur Nachvernetzung sind multifunktionelle Basen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind oben bereits aufgeführt worden.
- 10 Die Vernetzer werden den säuregruppentragenden Polymeren oder Salzen bei der Nachvernetzung in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers, zugesetzt.
- 15 Die vernetzten Polymere werden vorzugsweise neutralisiert oder teilneutralisiert eingesetzt. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100 %, insbesondere 50 bis 100 %. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage: Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet.
- 20 Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus sind prim., sek. und tert. Amine einsetzbar. Die Neutralisation kann vor, während und
- 25 nach der Polymerisationsreaktion erfolgen.

- Als technische Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden,
- 30 wie sie z.B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, erläutert sind.

- Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gel-Polymerisation. Dabei werden 10 bis 70 Gew.-%ige wässrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.
- 40 Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 10°C bis 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.
- 45 Durch 1 bis 10 stündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich von 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C,

können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Bevorzugt werden Hydrogel-bildende Polymere, die oberflächennach-  
5 vernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikeln geschehen.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der  
10 Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

15 Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether  
20 von Polyalkylenglykolen,
- Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen  
25 auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,  
30
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 200 - 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie  
35 Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,  
40
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,  
45

## 15

- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

5 Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

10 Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt 100 bis 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei 25 sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

30 Die Zugabe der Alumosilikate kann vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen. Das Alumosilikat kann dabei sowohl als solches, als auch in Form der Einzelkomponenten als Aluminat und Silikat zugegeben werden. Bei der letzteren Variante kann die Zugabe der Einzelkomponenten getrennt und unabhängig voneinander 35 vor, während und nach der Polymerisation erfolgen. In allen Fällen erfolgt die Alumosilikatzugabe vor der Trocknung und vor der Oberflächennachvernetzung. Die Zugabe des Alumosilikats erfolgt im Allgemeinen als wässrige Suspension oder pulverförmig. Die Einzelkomponenten Aluminat und Silikat werden bevorzugt als wässrige 40 alkalische Lösung zugegeben.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Hydrogel-bildenden Polymere liegt im Bereich von 3 bis 7, bevorzugt zwischen 4 und 6 und besonders bevorzugt zwischen 4,5 und 6. Die erfindungsgemäßen Polymere 45 zeichnen sich durch hohe Permeabilität durch gequollenes Gel (geringes Gelblocking) durch und Geruchsbindungseigenschaften aus. Trotzdem besitzen sie die für die praktische Anwendung er-



forderliche hohe Absorptionskapazität.

Die Permeabilität kann als Saline Flow Conductivity (SFC) und als Wicking Index ausgedrückt werden (siehe US 5,599,335 und EP-761 191 A). Die Polymere besitzen einen SFC-Wert von 15 bis 5 400·10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup> s/g, vorzugsweise 60 bis 400·10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup> s/g.

Der CRC-Wert (Centrifuge Retention Capacity) liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 50 g/g, vorzugsweise 25 bis 40 g/g und insbesondere 28,5 bis 40 g/g.

Der AUL-Wert (0,7 psi) (Absorption under Load) liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 50 g/g, vorzugsweise 20-40 g/g und insbesondere 26-40 g/g. 10

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Hydrogel-bildenden Polymere als Absorbentien für wässrige Flüssigkeiten, wie Wasser, Blut, Urin etc., zur Formulierung kosmetischer Zubereitungen, als Verfestiger und/oder Binder von reaktiven Gruppen enthaltenden faserigen Flächengebilden sowie als Bohrspülungen und Zementschlämme bei der Erdölgewinnung. 15

Bevorzugt ist die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) in Hygieneartikeln, beispielsweise Windeln, Tampons oder Damenbinden. 20

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Hygieneartikel, umfassend 25

- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
- 30 (C1) 10-100 Gew.-% des erfindungsgemäßen Hydrogel-bildenden Polymers und
- (C2) 0-90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) sich befindende Tissueschicht und
- 35 (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

Unter Hygieneartikel sind dabei Inkontinenzeinlagen und Inkontinenzhosen für Erwachsene, Windeln, Tampons, Damenbinden etc. zu 40 verstehen.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (A) handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material hierfür besteht im Allgemeinen aus üblichen synthetischen oder halbsynthetischen Fasern oder Filmen von Polyester, Polyolefine, 45 Rayon oder natürlichen Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie

## 17

Polyacrylate verfestigt. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen.

Der Kern (C) enthält neben dem erfindungsgemäßen Hydrogel-bildenden Polymer (C1) hydrophiles Fasermaterial (C2). Unter hydrophil ist zu verstehen, daß sich wäßrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verteilen. Im Allgemeinen ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1-200 µm, bevorzugt 10-100 µm. Darüberhinaus haben die Fasern eine Mindestlänge von 1 mm.

Der Anteil des hydrophilen Fasermaterials, bezogen auf die Gesamtmenge des Kerns, beträgt bevorzugt 20-80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40-70 Gew.-%.

20

Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 316 518 und EP-A-0 202 127 beschrieben.

## 25 Beschreibung der Testmethoden:

Zentrifugenretentionskapazität (CRC = Centrifuge Retention Capacity)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden  $0.2000 \pm 0.0050$  g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion 106 - 850 µm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird 30 Minuten in einen Überschuß der Testlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswiegen des zentrifugierten Teebeutels.

Als Testlösung wird bevorzugt 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung eingesetzt oder synthetische Harnersatz-Lösung verwendet. Synthetische Harnersatz-Lösung wird nach folgender Rezeptur hergestellt:

0,42	g/l	Magnesiumsulfat, wasserfrei
45 4,50	g/l	Kaliumchlorid
7,60	g/l	Natriumchlorid
18,0	g/l	Harnstoff

18

0,34 g/l Calciumsulfat-Dihydrat  
 3,54 g/l Kaliumdihydrogenphosphat  
 0,745 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat  
 0,001 g/l Triton X-100 (t-Octylphenol mit 9-10 Ethylen-oxideinheiten).

5

Absorption unter Druck (AUL = Absorbency Under Load) (0.7 psi)

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi stellt ein Plexiglas-  
 10 Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von  
 50 mm dar, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-  
 Siebboden mit einer Maschenweite von 36  $\mu$ m besitzt. Zu der Meß-  
 zelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser  
 von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte  
 15 in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Pla-  
 stikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durch-  
 führung der Bestimmung der AUL 0,7 psi wird das Gewicht des lee-  
 ren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als  $W_0$   
 notiert. Dann werden 0,900  $\pm$  0,005 g Hydrogel-bildendes Polymer  
 20 (Korngrößenverteilung 150-800  $\mu$ m in den Plexiglas-Zylinder einge-  
 wogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden ver-  
 teilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Ple-  
 xiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das  
 Gewicht wird als  $W_a$  notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastik-  
 25 platte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte einer Pe-  
 trischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30  
 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von  
 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Na-  
 triumchloridlösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit  
 30 der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne daß die Oberfläche  
 der Filterplatte benetzt wird. Anschliessend wird ein rundes Fil-  
 terpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße  
 < 20  $\mu$ m (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die ke-  
 ramische Platte gelegt. Der Hydrogel-bildendes Polymer  
 35 enthaltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht  
 nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belas-  
 sen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petri-  
 schale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Ge-  
 wicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollenes Hydro-  
 40 gel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastik-  
 platte ausgewogen und das Gewicht als  $W_b$  notiert.

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

45 
$$AUL\ 0.7\ psi\ [g/g] = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

## Saline Flow Conductivity (SFC)

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist beschrieben in U.S. 5,599,335.

5

## Wicking-Index

Die Testmethode zur Bestimmung des Wicking-Index ist beschrieben in EP 0 761 191.

10

## Messung des pH-Wertes der Hydrogel-bildenden Polymere

100 ml 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung werden in einem 150 ml-Becherglas mit Hilfe eines Magnetrührers mit moderater Geschwindigkeit gerührt, so dass durch das Rühren keine Luft in die Lösung einge-  
15 zogen wird. Zu dieser Lösung werden  $0,5 \pm 0,001$  g Hydrogel-bildendes Polymer gegeben und 10 Minuten gerührt. Nach 10 Minuten wird der pH der Lösung mit Hilfe einer pH-Glaselektrode gemessen, wobei der Wert erst dann abgelesen wird, wenn er stabil ist, frü-  
20 hestens jedoch nach 1 Minute.

## Ermittlung der Geruchsbindungseigenschaften

Zur Ermittlung der Geruchsbindungseigenschaften der erfindungsge-  
25 mäßen Polymere wurden 0.5 g des zu untersuchenden Polymers der Kornfraktion 106-850  $\mu\text{m}$  mit 10 ml einer Echturinprobe verrührt. Die Proben wurden verschlossen und 3 Stunden bei  $T=37^\circ\text{C}$  temperiert. Die Auswertung erfolgte über die Austestung des Geruchs durch 10 Personen, die entsprechend ihrer Wahrnehmung der Geruch-  
30 sentwicklung unterschiedlicher Intensität eine Bewertung in 4 Punkten vornahmen:

- 1 = keine Geruchsentwicklung
- 2 = schwache Geruchsentwicklung
- 35 3 = starke Geruchsentwicklung
- 4 = extrem starke Geruchsentwicklung

Die erhaltene Punktwertung durch die einzelnen Personen wurde addiert und die Summe durch die Personenzahl dividiert. Die Ergeb-  
40 nisse dieser Untersuchungen sind in Tabellen 1 bis 3 zu finden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1:

45

## 20

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2902 g auf 15°C abgekühltes entionisiertes Wasser vorgelegt und 1040 g Acrylsäure sowie 5,72 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub> werden eine Lösung aus 0,52g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g entionisiertem Wasser zugegeben. Nach weiterem N<sub>2</sub>-Einleiten und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,3 ppm werden 0,165 g einer 35%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung, verdünnt mit 12 g entionisiertem Wasser, zugegeben und schließlich werden bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,0 ppm 0,0208 g Ascorbinsäure, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 8 g eines synthetischen trioktaedrischen Schichtsilikates der mineralogischen Bezeichnung "Saponit" [SKS-20 der HOECHST AG], suspendiert in 210,8 g Natronlauge 50%ig, versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt mit folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 35 g/g, Absorption unter Druck AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

20 g des so erhaltenen Produktes werden in einem Pulvermischaggregat (WARING-Blender) mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 0,5 g Propandiol-1,2, 0,5 g Wasser, 0,02 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,015 g Aluminiumsulfat, besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei einer Temperatur von 140 °C getempert.

Man erhält ein Produkt mit Performancedaten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Beispiel 2:

1000 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen, zerkleinerten Gels werden mit 9,6 g Natronwasserglaslösung (27 Gew.-%ig bezogen auf SiO<sub>2</sub>) und 0,26 g Na-Aluminat, beides gelöst in 210,8 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, gemahlen und gesiebt.

## 21.

Man erhält ein Produkt folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 36 g/g, Absorption unter Druck AUL (0,3 psi) = 11 g/g.

- 5 20 g des so erhaltenen Produktes werden analog zu Beispiel 1 oberflächennachvernetzt. Man erhält ein Produkt mit Performance-daten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

## Vergleichsbeispiel 1:

10

Man wiederholt Beispiel 1, jedoch ohne Zusatz eines Schichtsilikats. Stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 213 g 50 %iger Natronlauge.

- 15 Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 1. Man erhält ein Produkt, das sich im Wesentlichen durch deutlich geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 1 und 2 unterscheidet, d.h. Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht nur schwer hindurchläßt. Perfor-
- 20 mancedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 3:

- Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen
- 25 Weithalsreaktionskolben 2900 g auf 15°C abgekühltes entionisiertes Wasser vorgelegt und 1040 g Acrylsäure sowie 10,4 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub> wird
- 30 eine Lösung aus 0,135 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g entionisiertes Wasser zugegeben, nach weiterem N<sub>2</sub>-Einleiten und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 0,8 ppm werden 0,0425 g einer 35%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung, verdünnt mit 12 g entionisiertem Wasser zuge-
- 35 0,0054 g Ascorbinsäure, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 80 °C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000g des zerkleinerten Gels werden mit 9,6 g Natronwasserglaslösung (27 Gew.-%ig
- 40 bezogen auf SiO<sub>2</sub> ) und 2,6 g Na-Aluminat, beides gelöst in 210,8 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

## 22

Man erhält ein Produkt mit folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 32 g/g, Absorption unter Druck AUL (0,3 psi) = 12 g/g.

5 20 g des so erhaltenen Produktes werden in einem Pulvermischaggregat (WARING-Blender) mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 0,8 g Propandiol-1,2, 1,2 g Wasser, 0,04 g 2-Oxazolidinon und 0,024 g Aluminiumsulfat, besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei einer Temperatur von 175°C getempert.

10

Man erhält ein Produkt mit Performancedaten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Beispiel 4:

15

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2900 g auf 15 °C abgekühltes entionisiertes Wasser vorgelegt und 38,4 g Natronwasserglaslösung (27 gew.-%ig bezogen auf SiO<sub>2</sub>) und 1040 g Acrylsäure sowie 10,4 g

20 Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub> wird eine Lösung aus 0,135 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g entionisiertes Wasser zugegeben, nach weite-

25 rem N<sub>2</sub>-Einleiten und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 0,8 ppm werden 0,0425 g einer 35%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung, verdünnt mit 12 g entionisiertem Wasser zugegeben und schließlich werden bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von ca.

0,08 ppm 0,0054 g Ascorbinsäure, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren

30 Verlauf die Temperatur bis auf ca. 80°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 2,6 g Na-Aluminat, gelöst in 210,8 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefah-

35 ren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt mit folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 32 g/g, Absorption

40 unter Druck AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

20 g des so erhaltenen Produktes werden in einem Pulvermischaggregat (WARING-Blender) mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 0,8 g Propandiol-1,2, 1,2 g Wasser, 0,04 g 2-Oxazolidinon

45 und 0,024 g Aluminiumsulfat, besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei einer Temperatur von 175 °C getempert.

## 23.

Man erhält ein Produkt mit Performancedaten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

## Vergleichsbeispiel 2:

5

Man wiederholt Beispiel 3, jedoch ohne Zugabe von Natronwasserglas und Na-Aluminat. Stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 213 g 50 %iger Natronlauge.

- 10 Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 3. Man erhält ein Produkt, das sich im Wesentlichen durch geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 3 und 4 unterscheidet, Performancedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

15

## Vergleichsbeispiel 3:

Man wiederholt Beispiel 3, jedoch werden bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Geles nur 9,6 g Natronwasserglaslösung

- 20 (27 gew.-%ig bezogen auf  $\text{SiO}_2$ ), gelöst in 213 g 50 %iger Natronlauge, zugegeben. Es wird kein Na-Aluminat verwendet.

- Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 3. Man erhält ein Produkt, das sich im wesentlichen dadurch von den Produkten aus Beispiel 3 und 4 unterscheidet, daß es geringere Permeabilität (SFC) aufweist, d.h. Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht nur schwer hindurchläßt. Performancedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

## 30 Vergleichsbeispiel 4:

- Man wiederholt Beispiel 3, jedoch werden bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Geles nur 2,6 g Na-Aluminat, gelöst in 213 g 50 %iger Natronlauge, zugegeben. Es wird kein Natronwasserglas verwendet.

- Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 3. Man erhält ein Produkt, das sich im wesentlichen durch geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 3 und 4 unterscheidet, d. h. Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht schlechter hindurchläßt. Performancedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 5:

45



- In einen mittels Vakuumpumpe auf 980 mbar absolut evakuierten Laborkneter mit einem Arbeitsvolumen von 2 l (WERNER & PFLEIDERER) wird eine zuvor separat hergestellte, auf ca. 25° C abgekühlte und durch Einleiten von Stickstoff inertisierte Monomerlösung eingesaugt. Die Monomerlösung setzt sich wie folgt zusammen: 686 g entionisiertes Wasser, 431 g Acrylsäure, 335 g NaOH 50%ig, 1,18 g Polyglykoldiacrylat. Unter Rühren (11 UpM) werden über einen Tropftrichter 172 g einer 50%igen wässrigen Suspension eines Zeolith-A-Typen [WESSALITH® S (Slurry) der DEGUSSA AG] eingesaugt.
- 10 Zur besseren Inertisierung wird der Kneter evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,2 g Natriumpersulfat, gelöst in 6,8 g entionisiertem Wasser und nach weiteren 30 Sekunden eine weitere Lösung, bestehend aus 0,024 g Ascorbinsäure, gelöst in 4,8 g entionisiertem Wasser eingesaugt. Es wird mit Stickstoff gespült. Ein auf 75°C vorgeheizter Mantelheizkreislauf (Bypass) wird auf den Knetermantel umgestellt, die Rührerdrehzahl auf 96 UpM erhöht. Nach einsetzender Polymerisation und Erreichen von  $T_{max}$  wird der Mantelheizkreislauf wieder auf Bypass
- 20 umgestellt und es wird 15 Minuten ohne Heizung/Kühlung nachpolymerisiert, anschließend gekühlt und das Produkt ausgetragen. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.
- 25 300 g des so erhaltenen Produktes der Kornverteilung 75-800 µm wurden in einem Pulvermischaggregat mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 4,5 g Propandiol-1,2, 10,5 g Wasser und 0,09 g Ethylenglykoldiglycidylether, besprüht und während eines Zeitraumes von 50 Min. bei einer Temperatur von 180°C getempert.
- 30 Man erhält ein Produkt mit Performancedaten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

#### Beispiel 6:

- 35 In einen mittels Vakuumpumpe auf 980 mbar absolut evakuiertem Laborkneter mit einem Arbeitsvolumen von 2 l (WERNER + PFLEIDERER) wird eine zuvor separat hergestellte, auf ca. 25 °C abgekühlte und durch Einleiten von Stickstoff inertisierte Monomerlösung eingesaugt. Die Monomerlösung setzt sich wie folgt zusammen: 686 g entionisiertes Wasser, 431 g Acrylsäure, 335 g NaOH 50%ig, 1,18 g Polyglykoldiacrylat (Molekulargewicht = 494).
- 40 Unter Rührung (11 UpM) werden über einen Tropftrichter 172 g einer 50%igen wässrigen Suspension eines Zeolith-A-Typen [WESSALITH® S (Slurry) der DEGUSSA AG] eingesaugt. Zur besseren Inertisierung wird der Kneter evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Anschließend wird

## 25

eine Lösung aus 1,2 g Natriumpersulfat, gelöst in 6,8 g entionisiertem Wasser und nach weiteren 30 Sekunden eine weitere Lösung, bestehend aus 0,024 g Ascorbinsäure, gelöst in 4,8 g entionisiertem Wasser eingesaugt. Es wird mit Stickstoff gespült. Ein auf 75 °C vorgeheizter Mantelheizkreislauf (Bypass) wird auf den Knetermantel umgestellt, die Rührerdrehzahl auf 96 UpM erhöht. Nach einsetzender Polymerisation und noch vor Erreichen von  $T_{max}$ , was durch Online-Erfassung der Viskositäts- und Temperaturdaten exakt festzustellen ist, werden 86 g einer 50%igen wässrigen Suspension eines Zeolith-A-Typen [WESSALITHS® S (Slurry) der DEGUSSA AG] mittels einer Dosierpumpe dem Knetter zugefügt. Nach Erreichen von  $T_{max}$  wird der Mantelheizkreislauf wieder auf Bypass umgestellt und es wird 15 Minuten ohne Heizung/Kühlung nachpolymerisiert, anschließend gekühlt und das Produkt ausgetragen. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

300 g des so erhaltenen Produktes der Kornverteilung 75-800 µm wurden in einem Pulvermischaggregat mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 4,5 g Propandiol-1,2, 10,5 g Wasser und 0,09 g Ethylenglykoldiglycidylether, besprüht und während eines Zeitraumes von 50 Min. bei einer Temperatur von 180°C getempert.

Man erhält ein Produkt mit Performancedaten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

## Vergleichsbeispiel 5:

Man wiederholt Beispiel 6, jedoch ohne Zugabe einer Zeolith-Suspension.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu den Beispielen 5 und 6. Man erhält ein Produkt, das sich im Wesentlichen durch deutlich geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 5 und 6 unterscheidet. Performancedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 7:

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 4005 g entionisiertes Wasser vorgelegt, 500 g Natriumhydrogencarbonat darin suspendiert und 2000g Acrylsäure unter Rühren so zufließen lassen, daß kein Übersäumen durch einsetzende CO<sub>2</sub>-Entwicklung eintritt. Es werden nun eine Emulsion aus 1,3 g Sorbitanmonocoat in 100 g entionisiertem Wasser sowie 5 g Allylmethacrylat zugesetzt und die Lösung wird durch Einleiten von Stickstoff wei-

## 26

ter inertisiert. Dann erfolgt die Zugabe des Initiatorsystems, bestehend aus 1,66 g 2,2'-Azobisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g entionisiertem Wasser, 3,33 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entionisiertem Wasser sowie 0,3 g Ascorbinsäure, gelöst in 25 g entionisiertem Wasser, wobei die Komponenten nacheinander unter Rühren zugegeben werden. Die Reaktionslösung wird danach ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur auf ca. 90°C ansteigt, ein festes Gel entsteht.

10

1000 g des so hergestellten Gels werden unter Zugabe einer Aufschlammung von 240 g eines Zeolith-A-Typen [WESSALITH® XD der DEGUSSA AG] in 470 g entionisiertem Wasser mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen. Das so erhaltene Produkt zeigt auch im nicht oberflächennachvernetzten Zustand ausgezeichnete Permeabilität durch gequollenes Gel.

20 100 g des so hergestellten Polymerpulvers werden in einem Labor-Mischaggregat mit einer Lösung aus 3,9 ml Wasser, 0,075 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,075 g Aluminiumsulfat besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei 120°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch weiter verbesserte Permeabilität und exzellente Wicking-Eigenschaften, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Darüberhinaus zeigt das Polymer ebenso hervorragende Permeabilität und Wicking-Eigenschaften für Schafsblut, was die Eignung derartiger Produkte für den Einsatz im Femcare-Bereich indiziert.

30

Beispiel 8:

1000 g des gemäß Beispiel 7 hergestellten festen Gels werden unter Zugabe einer Aufschlammung von 150 g eines Zeolith-A-Typen [WESSALITH® XD der DEGUSSA AG] in 200 g NaOH 50 %ig und 300 g entionisiertem Wasser mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen. Das erhaltene Produkt zeigt auch im nicht oberflächennachvernetzten Zustand gute Permeabilität durch gequollenes Gel, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

100 g des so hergestellten Polymerpulvers werden in einem Labor-Mischaggregat mit einer Lösung aus 3,9 ml Wasser, 0,075 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,075 g Aluminiumsulfat besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei 120°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch weiter verbesserte Per-

27.

meabilität und gute Wicking-Eigenschaften, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Vergleichsbeispiel 6:

5

1000 g des gemäß Beispiel 7 hergestellten festen Gels werden unter Zugabe von ausschließlich 200 g NaOH 50%ig und 300 g entionisiertem Wasser mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel

10 werden bei einer Temperatur von über 150°C getrocknet und gemahlen.

100 g des so hergestellten Polymerpulvers werden in einem Labor-Mischaggregat analog zu den Beispielen 7 und 8 mit einer Lösung aus 3,9 ml Wasser, 0,075 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,075 g Aluminiumsulfat besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei 120°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch ungenügende Permeabilität und nur mäßige Wicking-Eigenschaften, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

20

Beispiel 9:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Zeolith-A-Typ [WESSALITH® P der DEGUSSA AG], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Beispiel 10:

35

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Deodorizing Powders vom Zeolith-Typ [ABSCENTS® 1000 der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Beispiel 11:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Deodorizing Powders vom Zeolith-Typ [ABSCENTS® 2000 der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

10 Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

15 Beispiel 12:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Molekularsiebes vom Zeolith-Typ [MOLSIV® ADSORBENTS 5A der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur von über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Beispiel 13:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Molekularsiebes vom Zeolith-Typ [MOLSIV® ADSORBENTS 13X der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur von über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 1:

## 29

	Bei- spiel	Al-Sil b.a. AS	in NaCl 0,9 %		in synth. HE-Lsg.		SFC X' 10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> s/g.	Geruch
			CRC g/g	AUL 0,7 g/g	CRC g/g	AUL 0,7 g/g		
5	1	3	29	26	30,0	22,4	30	1,7
	2	1% Si- likat 0.1% Na-Al	28,5	25,4	26,4	20,6	28	2,0
10	Vergl.1		29	26	22,4	18,3	10	3,3
	3	1% Si- likat 1% Na-AL	24,3	23,7	24,6	21,3	152	1,5
15	4	1% Si- likat 1% Na-Al	25,8	23,6	24,8	22,6	139	1,7
	Vergl.2		25,8	22,6	19,0	15,1	51	3,5
20	Vergl.3	1% Si- likat	25	23	24,1	20,4	55	3,1
	Vergl.4	1% Na-Al	25,3	23,1	23,9	19,6	56	2,6
25	5	20	27,6	21,4	25,1	19,8	121	1,6
	6	10	28,7	19,8	25,6	18,2	85	2,0
	Vergl.5		29,9	14,3	23,6	10,6	18	3,6

30 Tabelle 2:

	Beispiel	Al-Sil b.a.A %	SFC X 10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> s/g	Geruch	Wicking Index Min.
35					
	7	79	280	2,1	3
	8	50	105	1,8	11
40					
	Vergl.6		13	3,4	36

Tabelle 3:

5	Bei- spiel	Al-Sil b.a. AS %	In NaCl 0,9%		In synth. HE-Lsg.		Geruch	Wicking Index- Min.
			CRC g/g	AUL 0,7 g/g	CRC g/g	AUL 0,7 g/g		
10	9	5	28,8	25,3	29,0	22,5	19	1,8
	10	5	28,3	25,6	27,7	22,6	25	1,5
	11	5	27,8	26,1	25,6	22,9	27	1,9
	12	5	28,2	25,8	23,8	21,9	21	1,5
	13	5	28,4	25,7	23,7	22,4	24	1,7
15								
	Vergl.1	-	29	26	22,4	18,3	10	3,1

Al-Sil: Alumosilikat

20 b.a.: bezogen auf

AS: Acrylsäure

HE-Lsg: Harnersatzlösung

Die nach Beispiel 1 bis 13 erhaltenen Hydrogel-bildenden Polymere zeichnen sich im Gegensatz zu den in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Polymeren durch hervorragende Absorptionsqualität und -quantität aus und weisen eine verbesserte Stabilität des

25 gequollenen Hydrogels vor allem bei höheren Salzgehalten, eine gesteigerte Flüssigkeitspermeabilität, sowie verbesserte Geruchs-

30 bindungseigenschaften auf.

35 259/ch

40

45

## Patentansprüche

1. Hydrophile, quellfähige, Hydrogel-bildende Polymere mit Alu-  
5 mosilikatanteil.
2. Polymere nach Anspruch 1, die säuregruppenhaltige, olefinisch ungesättigte Monomere und/oder Salze davon einpolymerisiert enthalten.
- 10 3. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigte  $C_3$ - $C_8$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder Salze davon einpolymerisiert enthalten.
- 15 4. Polymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Alumosilikatanteil im Bereich von 0,05 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymergewicht ohne Alumosilikat, beträgt.
- 20 5. Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Alumosilikatanteil auf einem Alumosilikat mit Glimmer- oder Zeolithstruktur basiert.
- 25 6. Polymere nach Anspruch 5, wobei der Alumosilikatanteil auf einem Zeolith der Formel
- $$M_{2/z}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$
- basiert, wobei M für H oder ein ein- oder zweiwertiges Metall steht, z der Wertigkeit von M entspricht, x für eine Zahl im  
30 Bereich von 1,8 bis 12 steht und y für 0 bis 8 steht.
7. Absorbierender Gegenstand, umfassend wenigstens ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 35 8. Absorbierender Gegenstand nach Anspruch 7 in Form eines Hygieneartikels, umfassend
- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung,  
(B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht,  
(C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
- 40 (C1) 10 bis 100 Gew.-% des Hydrogel-bildenden Polymers  
(C2) 0 bis 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial,



32.

(D) gegebenenfalls eine Tissueschicht, die sich unmittelbar oberhalb oder unterhalb des Kerns (C) befindet und

(E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) vorhandenen  
Aufnahmeschicht.

5

9. Verwendung der Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Absorption wässriger Flüssigkeiten, Dispersionen und Emulsionen.

10

10. Verwendung nach Anspruch 9 als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten, insbesondere in Hygieneartikeln.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 01/03012

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L15/18 A61L15/60 B01J20/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 799 861 A (UNICHARM CORP ; SANYO CHEMICAL IND LTD (JP)) 8 October 1997 (1997-10-08) page 3, line 47 - line 59 page 3, line 5 - line 35 page 9, line 45 - page 10, line 11 page 2, line 9 - line 46 ---	1-7,9,10
X	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 (1991-08-22) page 2, line 21 - page 2, line 26 page 6, line 28 - line 37 page 7, line 8 - page 9, line 27 page 14, line 17 - page 16, line 14 claims; examples --- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2001

Date of mailing of the international search report

30/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/03012

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 86 04910 A (DOW CHEMICAL CO) 28 August 1986 (1986-08-28) page 2, line 11 -page 4, line 25 page 5, line 3 -page 6, line 29 ---	1-7,9,10
X	US 4,735 987 A (MORITA YASUHIRO ET AL) 5 April 1988 (1988-04-05) column 1, line 68 -column 2, line 8 column 2, line 24 -column 4, line 30 claims ---	1-6
P,X	WO 00 72958 A (ALBERTA RES COUNCIL INC) 7 December 2000 (2000-12-07) page 6, line 18 -page 7, line 20 claims; examples -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03012

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0799861	A	08-10-1997	JP 8176338 A US 5980879 A WO 9619539 A	09-07-1996 09-11-1999 27-06-1996
WO 9112031	A	22-08-1991	AU 7259791 A CN 1054903 A FI 923595 A IE 910446 A PT 96733 A	03-09-1991 02-10-1991 11-08-1992 14-08-1991 29-11-1991
WO 8604910	A	28-08-1986	AU 566617 B AU 3996585 A BR 8507179 A EP 0211828 A JP 62500033 T JP 63500966 T	22-10-1987 10-09-1986 14-07-1987 04-03-1987 08-01-1987 07-04-1988
US 4735987	A	05-04-1988	JP 2059911 C JP 7078095 B JP 62223203 A JP 62254841 A JP 62254842 A	10-06-1996 23-08-1995 01-10-1987 06-11-1987 06-11-1987
WO 0072958	A	07-12-2000	AU 4903900 A	18-12-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61L15/18 A61L15/60 B01J20/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 799 861 A (UNICHARM CORP.; SANYO CHEMICAL IND LTD (JP)) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) Seite 3, Zeile 47 - Zeile 59 Seite 3, Zeile 5 - Zeile 35 Seite 9, Zeile 45 - Seite 10, Zeile 11 Seite 2, Zeile 9 - Zeile 46 ---	1-7, 9, 10
X	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1991 (1991-08-22) Seite 2, Zeile 21 - Seite 2, Zeile 26 Seite 6, Zeile 28 - Zeile 37 Seite 7, Zeile 8 - Seite 9, Zeile 27 Seite 14, Zeile 17 - Seite 16, Zeile 14 Ansprüche; Beispiele --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 01/03012

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 86 04910 A (DOW CHEMICAL CO) 28. August 1986 (1986-08-28) Seite 2, Zeile 11 -Seite 4, Zeile 25 Seite 5, Zeile 3 -Seite 6, Zeile 29 ---	1-7,9,10
X	US 4 735 987 A (MORITA YASUHIRO ET AL) 5. April 1988 (1988-04-05) Spalte 1, Zeile 68 -Spalte 2, Zeile 8 Spalte 2, Zeile 24 -Spalte 4, Zeile 30 Ansprüche ---	1-6
P,X	WO 00 72958 A (ALBERTA RES COUNCIL INC) 7. Dezember 2000 (2000-12-07) Seite 6, Zeile 18 -Seite 7, Zeile 20 Ansprüche; Beispiele -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0799861 A	08-10-1997	JP 8176338 A US 5980879 A WO 9619539 A	09-07-1996 09-11-1999 27-06-1996
WO 9112031 A	22-08-1991	AU 7259791 A CN 1054903 A FI 923595 A IE 910446 A PT 96733 A	03-09-1991 02-10-1991 11-08-1992 14-08-1991 29-11-1991
WO 8604910 A	28-08-1986	AU 566617 B AU 3996585 A BR 8507179 A EP 0211828 A JP 62500033 T JP 63500966 T	22-10-1987 10-09-1986 14-07-1987 04-03-1987 08-01-1987 07-04-1988
US 4735987 A	05-04-1988	JP 2059911 C JP 7078095 B JP 62223203 A JP 62254841 A JP 62254842 A	10-06-1996 23-08-1995 01-10-1987 06-11-1987 06-11-1987
WO 0072958 A	07-12-2000	AU 4903900 A	18-12-2000

24a

1

Hydrophilic swellable hydrogel-forming polymers comprising aluminosilicate

## 5 Description

The present invention relates to hydrophilic swellable hydrogel-forming polymers comprising aluminosilicate and to the use of these polymers as superabsorbents for aqueous fluids.

10

Hydrogels used in the hygiene sector are exposed to body fluids such as urine or menstrual blood. Body fluids may contain or form malodorous components. Since it is undesirable, for cost reasons, to change the hygiene article after every absorption, it is

15 necessary to eliminate the odor factors.

U.S. Patent 5,037,412 describes the use in absorbent articles of a deodorizing mixture of substances for absorbing malodors emanating from acidic, basic and neutral components. The

20 substances for absorbing acidic malodors are typically inorganic carbonates, bicarbonates, phosphates, biphosphates, sulfates, bisulfates or mixtures thereof having a pH of more than 7.

Inorganic components account for 40 - 65% of said deodorizing mixture. Basic odoriferous substances are bound via acidic

25 substances such as ascorbic acid, stearic acid, citric acid, maleic acid or polyacrylic acid. The latter are present in the deodorizing mixture in a fraction of 30 - 45%. Neutral odors are absorbed using neutral components such as activated carbon, silica, polystyrene derivatives, zeolites, molecular sieve and

30 starch, at use levels up to 10% of the total mixture. An advantage is the use of a dry deodorizing mixture which, in contrast to the otherwise customary liquid deodorants that are added to the superabsorbent substance requires no special type of handling or packaging. However, a disadvantage is the separate

35 accommodation of the deodorizing mixture and of the superabsorbent material in the hygiene article in that this compromises absorbency and odor binding performance.

US 4,795,482 describes the use of a molecular sieve having an

40  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of greater than 35, preferably from 200 to 500, in odor binding. At least 90% of the framework structure has to be made up of silicon oxide tetrahedra. The pore diameter should be at least 0.55 nm. A disadvantage is the less than 10% by weight capacity for adsorbed water.

45



WO 98/28478 describes a hygiene article comprising a layer of hydrophilic fiber material and made using latex binders and by addition of a mixture of an odor control agent and water-absorbent particles. Odor control agents are antibacterial compounds, for example halogenated phenylenes, copper compounds, especially copper acetate and zeolites and acidic substances, such as ascorbic acid, stearic acid, citric acid, maleic acid and polyacrylic acid. Here too the disadvantage is the separate accommodation of liquid-absorbent odor control material and superabsorbent component which, on combination, generally have a worse performance profile than the individual components.

The production and use of absorbent polymers capable of hydrogel formation is described in numerous patent publications, for example EP-A-316 792, EP-A-400 283, EP-A-343 427, EP-A-205 674, DE 4 418 818.

To prepare polymers that form hydrogels having a particularly high absorption capacity, a high gel strength and high absorbency under pressure, the polymer particles are subjected to a subsequent surface treatment known as postcrosslinking.

Preferred postcrosslinkers contain two or more groups capable of forming covalent bonds with the carboxyl groups of the hydrophilic polymers, see EP-A-0 349 240 and US 5,409,771.

The subsequent addition of finely divided amorphous silica, such as AEROSIL® or CAB-O-SIL® or bentonites, onto the surface of powders or granules to end-item absorbent polymers is likewise known. For instance, US 5,140,076 and US 4,734,478 teach the addition of silica in the surface postcrosslinking of dry powders of absorbent polymers using carboxyl-reactive crosslinkers. US-4 286 082 describes mixtures of silica with absorbent polymers for use in hygiene articles.

JP 65 133 028A and JP 61 017 542B describe mixtures of hydrophobic silicas with absorbent polymers. EP-A-0 341 951, US 4,990,338 and US 5,035,892 describe the use of silica in the production of antimicrobial absorbent polymers. US 4,535,098 and EP-A-0 227 666 describe the addition of silica-based colloidal support substances to enhance the gel strength of absorbent polymers.

Generally, these mixtures of dried superabsorbent polymers with silica powders where the additives adhere to the polymer surface only will alter the surface properties of absorbent hydrogels, but not their intrinsic absorption properties. They are, for

## 3

instance, hydrophilicized or hydrophobicized, which primarily influences the rate with which liquid is absorbed.

WO 99/64515 describes the preparation of hydrogels that absorb aqueous fluids by polymerizing olefinically unsaturated carboxylic acids and adding silicates before, during and after polymerization. The swollen polymer particles have improved mechanical stability and enhanced permeability. However, because of the absent charges in the silicate framework, there can be no buildup of osmotic pressure. Thus, a neutral silicate framework makes no contribution to the osmotic swell pressure of the hydrogel, and this has an adverse effect on the absorbency.

WO 99/55767 describes ionically crosslinked hydrogels obtainable by polymerization of carboxyl-containing monomers with the addition of aluminate ions before, during and after polymerization. The presence of ionic crosslinked sites ensures by virtue of their ability to recombine improved gel stability under mechanical load. However, the salt stability of these hydrogels is inadequate, so that premature collapse of the network structure is unavoidable at high salt contents.

However, a feature common to all these polymers is that the permeability to swollen gel is unsatisfactory.

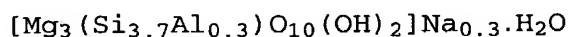
It is an object of the present invention to provide novel hydrogel-forming polymers possessing enhanced permeability and improved odor control properties.

We have found that this object is achieved, surprisingly, by hydrogel-forming polymers comprising aluminosilicate. Hydrogels having an aluminosilicate structure are formed by the use of aluminosilicates added to the hydrogels before, during or after the polymerization reaction, but before the drying of the hydrogels. Aluminosilicate structures may also be generated in situ in the reaction medium.

Aluminosilicates are silicates in which some of the silicon atoms are replaced by aluminum atoms. Since the aluminum atom has one positive nuclear charge fewer than the silicon atom, every aluminum atom replacing a silicon atom will increase the negative charge of the lattice anion by one unit, so that additional cations are needed to neutralize the molecule. As well as aluminum atoms, aluminosilicates may include further metal atoms, especially alkali and alkaline earth metal atoms, such as sodium, potassium, magnesium, calcium, iron and zinc. Aluminosilicates may have a layered structure or a three-dimensional network

structure. For the purposes of the present invention, both naturally occurring and synthetic aluminosilicates are useful.

Naturally occurring aluminosilicates may be found among the  
5 micas. Micas are infinite sheet silicates made up of layers of tetrahedra, which may be constructed by condensation. The tetrahedra of any one layer are all aligned in one direction and there is always a layer of octahedra fused on. Depending on how the layer of octahedra is constructed, there are tri-octahedral  
10 and di-octahedral sheet silicates, see for example Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16, 551-562 (1990). Within the layers of tetrahedra, individual silicon atoms are replaced by aluminum atoms. An example of a useful sheetlike aluminosilicate for the purposes of the invention is the  
15 synthetic aluminosilicate saponite. Synthetic saponite (CAS No. 1319-41-1) is commercially available as a white, odorless powder and has the formula

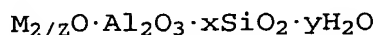


20

It is a tri-octahedral sheet-silicate. The negative excess charge in the silicate layers which is due to the partial replacement of the silicon atoms by aluminum is compensated by intermediately disposed sodium ions, which in turn are readily exchangeable for  
25 other cations. Examples of useful naturally occurring micas are muscovite, biotite, phlogopite, lepidolite, zinnwaldite, paragonite and montmorillonite.

In the framework structure, the superposed layers, as in the case  
30 of the silicon dioxide, are joined together by strong atomic bonds. It thus amounts to a highly crystalline aluminosilicate network constructed of the tetrahedral units  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Silicon and aluminum are linked by oxygen bridges. The framework is accordingly strong and anionic and is pervaded by long  
35 channels. On the inside of these tubes are the water molecules and alkali and alkaline earth metal ions of the aluminosilicates. They are readily exchangeable without changing the character of the crystal lattice. Preferred aluminosilicates with a framework structure are zeolites of the composition

40



where M is H or a mono- or divalent metal,  
z corresponds to the valency of M,

45 x is from 1.8 to 12 and

y is from 0 to 8.

M is in particular an alkali or alkaline earth metal, such as sodium, potassium, magnesium or calcium.

Zeolites, including their mining or manufacture (in the case of synthetic zeolites), are described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Wiley, Vol. A 28, 475-504, 1996.

Examples of useful zeolites are mordenite, heulandite, erionite and also the synthetic zeolites zeolite NaA, NaY, ZSM-5 and especially the Wessalith range (from Degussa).

10

The polymers of the invention are prepared by crosslinking polymerization or copolymerization of olefinically unsaturated monomers bearing acid groups, or of salts of such monomers, with the addition of an aluminosilicate before, during or after the polymerization reaction, and with the hydrogel thus obtained being subsequently dried at elevated temperature.

15

The aluminosilicate compounds are preferably used in amounts from 0.05 to 100% by weight, particularly preferably from 0.1 to 80%

20

by weight, especially from 0.5 to 50% by weight, specifically from 1 to 10% by weight, reckoned on the aluminosilicate solids content and based on the polymer weight without aluminosilicate compound.

25

Hydrogel-forming polymers are in particular polymers of (co)polymerized hydrophilic monomers, graft (co)polymers of one or more hydrophilic monomers on a suitable grafting base, crosslinked cellulose or starch ethers, crosslinked carboxymethylcellulose, partially crosslinked polyalkylene oxide or natural products that are swellable in aqueous fluids, for example guar derivatives, alginates and carrageenan.

30

Preferred hydrogel-forming polymers are crosslinked (co)polymers with acid groups that are wholly or partly present in the form of their salts, generally alkali metal or ammonium salts. Such polymers swell very substantially on contact with aqueous fluids to form gels.

35

40

Preference is given to polymers obtained by crosslinking polymerization or copolymerization of monoethylenically unsaturated monomers bearing acid groups, or of salts of such monomers. These monomers are further copolymerizable and postcrosslinkable without crosslinker (gel crosslinking, see for example EP 671 418 A).

45

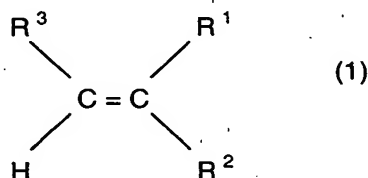
## 6

Examples of such monomers bearing acid groups are monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>- to C<sub>25</sub>-carboxylic acids or anhydrides, such as acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, α-chloroacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, maleic anhydride, itaconic acid, citraconic acid, mesaconic acid, glutaconic acid, aconitic acid and fumaric acid. It is also possible to use monoethylenically unsaturated sulfonic or phosphonic acids, for example vinylsulfonic acid, allylsulfonic acid, sulfoethyl acrylate, sulfoethyl methacrylate, sulfopropyl acrylate, sulfopropyl methacrylate, 2-hydroxy-3-acryloyloxypropylsulfonic acid, 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylsulfonic acid, vinylphosphonic acid, allylphosphonic acid, styrenesulfonic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid. The monomers can be used alone or mixed with each other.

Preferred monomers are acrylic acid, methacrylic acid, vinylsulfonic acid, acrylamidopropanesulfonic acid or mixtures thereof, for example mixtures of acrylic acid and methacrylic acid, mixtures of acrylic acid and acrylamidopropanesulfonic acid or mixtures of acrylic acid and vinylsulfonic acid.

Preferred monomers are compounds of the general formula (1)

25



30

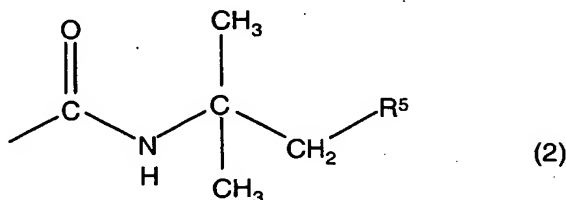
where

R<sup>1</sup> is hydrogen, methyl or ethyl,

R<sup>2</sup> is -COOR<sup>4</sup>, sulfonyl, phosphonyl, a (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-alkanol-esterified phosphonyl group or a group of the formula (2)

35

40



R<sup>3</sup> is hydrogen, methyl, ethyl or carboxyl,

R<sup>4</sup> is hydrogen, amino-(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-alkyl or hydroxy-(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-alkyl and

45

R<sup>5</sup> is sulfonyl or phosphonyl or carboxyl.

Examples of (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkanols are methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol.

5

Particularly preferred hydrophilic monomers are acrylic acid and methacrylic acid.

- To optimize properties, it can be sensible to use additional
- 10 monoethylenically unsaturated compounds which do not bear an acid group but are copolymerizable with the monomers bearing acid groups. Such compounds include for example the amides and nitriles of monoethylenically unsaturated carboxylic acids, for example acrylamide, methacrylamide and N-vinylformamide,
- 15 N-vinylacetamide, N-methylvinylacetamide, acrylonitrile and methacrylonitrile. Examples of further suitable compounds are vinyl esters of saturated C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> carboxylic acids such as vinyl formate, vinyl acetate or vinyl propionate, alkyl vinyl ethers having at least 2 carbon atoms in the alkyl group, for example
- 20 ethyl vinyl ether or butyl vinyl ether, esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub> to C<sub>6</sub> carboxylic acids, for example esters of monohydric C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> alcohols and acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid, monoesters of maleic acid, for example methyl hydrogen maleate, N-vinyl lactams such as
- 25 N-vinylpyrrolidone or N-vinylcaprolactam, acrylic and methacrylic esters of alkoxyated monohydric saturated alcohols, for example of alcohols having from 10 to 25 carbon atoms which have been reacted with from 2 to 200 mol of ethylene oxide and/or propylene oxide per mole of alcohol, and also monoacrylic esters and
- 30 monomethacrylic esters of polyethylene glycol or polypropylene glycol, the molar masses (M<sub>n</sub>) of the polyalkylene glycols being up to 2000, for example. Further suitable monomers are styrene and alkyl-substituted styrenes such as ethylstyrene or tert-butylstyrene.

35

- These monomers without acid groups may also be used in mixture with other monomers, for example mixtures of vinyl acetate and 2-hydroxyethyl acrylate in any proportion. These monomers without acid groups are added to the reaction mixture in amounts in the
- 40 range from 0.5 to 50% by weight, preferably from 1 to 20% by weight.

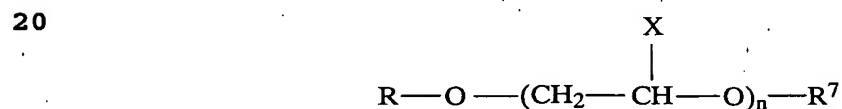
- Preference is given to crosslinked polymers polymerized from monoethylenically unsaturated monomers bearing acid groups (which
- 45 are optionally converted into their alkali metal or ammonium salts before or after the polymerization) and containing no or 0.1-40% by weight, based on the total weight of the polymer, of

units derived from monoethylenically unsaturated monomers without acid groups.

Preference is given to crosslinked polymers of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>- to C<sub>12</sub>-carboxylic acids, especially C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-monocarboxylic acids, and/or their alkali metal or ammonium salts.

Particular preference is given to crosslinked polyacrylic acids where 25-100% of the acid groups are present as alkali metal or ammonium salts.

Suitable grafting bases may be of natural or synthetic origin. Examples are starch, cellulose or cellulose derivatives and also other polysaccharides and oligosaccharides, polyvinyl alcohol, polyalkylene oxides, especially polyethylene oxides and polypropylene oxides, polyamines, polyamides and also hydrophilic polyesters. Useful polyalkylene oxides have for example the formula



where

R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are independently hydrogen, alkyl, alkenyl, phenyl or (meth)acryloyl,  
X is hydrogen or methyl, and  
n is an integer from 1 to 10 000.  
R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are each preferably hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-alkenyl or phenyl.

The polymers of the invention are obtainable by adding aluminosilicate compounds to the above-identified monomers and/or base polymers without addition of crosslinker substances. Preferably, however, crosslinker substances are added.

Possible crosslinkers include compounds containing at least 2 ethylenically unsaturated double bonds. Examples of compounds of this type are N,N'-methylenebisacrylamide, polyethylene glycol diacrylates and polyethylene glycol dimethacrylates each derived from polyethylene glycols having a molecular weight of from 106 to 8500, preferably from 400 to 2000, trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol

- diacrylate, propylene glycol dimethacrylate, butanediol diacrylate, butanediol dimethacrylate, hexanediol diacrylate, hexanediol dimethacrylate, allyl methacrylate, diacrylates and dimethacrylates of block copolymers of ethylene oxide and
- 5 propylene oxide, polyhydric alcohols, such as glycerol or pentaerythritol, doubly or triply esterified with acrylic acid or methacrylic acid, triallylamine, dialkyldiallylammonium halides such as dimethyldiallylammonium chloride and diethyldiallylammonium chloride, tetraallylethylenediamine,
- 10 divinylbenzene, diallyl phthalate, polyethylene glycol divinyl ethers of polyethylene glycols having a molecular weight of from 106 to 4000, trimethylolpropane diallyl ether, butanediol divinyl ether, pentaerythritol triallyl ether, reaction products of 1 mol of ethylene glycol diglycidyl ether or polyethylene glycol
- 15 diglycidyl ether with 2 mol of pentaerythritol triallyl ether or allyl alcohol and/or divinylethylenurea. Preference is given to using water-soluble crosslinkers, for example N,N'-methylenebisacrylamide, polyethylene glycol diacrylates and polyethylene glycol dimethacrylates derived from addition
- 20 products of from 2 to 400 mol of ethylene oxide with 1 mol of a diol or polyol, vinyl ethers of addition products of from 2 to 400 mol of ethylene oxide with 1 mol of a diol or polyol, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or triacrylates and trimethacrylates of addition products of from 6
- 25 to 20 mol of ethylene oxide with 1 mol of glycerol, pentaerythritol triallyl ether and/or divinylurea.

- Possible crosslinkers also include compounds containing at least one polymerizable ethylenically unsaturated group and at least
- 30 one further functional group. The functional group of these crosslinkers has to be capable of reacting with the functional groups, essentially the acid groups, of the monomers. Suitable functional groups include for example hydroxyl, amino, epoxy and aziridino groups. Useful are for example hydroxyalkyl esters of
- 35 the abovementioned monoethylenically unsaturated carboxylic acids, e.g., 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxybutyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate and hydroxybutyl methacrylate, allylpiperidinium bromide, N-vinylimidazoles, for example N-vinylimidazole,
- 40 1-vinyl-2-methylimidazole and N-vinylimidazolines such as N-vinylimidazoline, 1-vinyl-2-methylimidazoline, 1-vinyl-2-ethylimidazoline or 1-vinyl-2-propylimidazoline, which can be used in the form of the free bases, in quaternized form or as salt in the polymerization. It is also possible to use
- 45 dialkylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate and diethylaminoethyl methacrylate. The basic esters are preferably used in quaternized form or as



salt. It is also possible to use glycidyl (meth)acrylate, for example.

- Useful crosslinkers further include compounds which contain at least two functional groups capable of reacting with the functional groups of the polymers, essentially the acid groups. The functional groups which are suitable are hydroxyl, amino, epoxy, isocyanate, ester, amido and aziridino groups. Examples of such crosslinkers are ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, glycerol, polyglycerol, triethanolamine, propylene glycol, polypropylene glycol, block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, ethanolamine, sorbitan fatty acid esters, ethoxylated sorbitan fatty acid esters, trimethylolpropane, pentaerythritol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, polyvinyl alcohol, sorbitol, starch, polyglycidyl ethers such as ethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether and polypropylene glycol diglycidyl ether, polyaziridine compounds such as 2,2-bis(hydroxymethyl)butanol tris[3-(1-aziridinyl)propionate], 1,6-hexamethylenediethyleneurea, diphenylmethanebis-4,4'-N,N'-diethyleneurea, halo epoxy compounds such as epichlorohydrin and  $\alpha$ -methyl epifluorohydrin, polyisocyanates such as 2,4-tolylene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate, alkylene carbonates such as 1,3-dioxolan-2-one and 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one, also bisoxazolines and oxazolidones, polyamidoamines and also their reaction products with epichlorohydrin, also polyquaternary amines such as condensation products of dimethylamine with epichlorohydrin, homo- and copolymers of diallyldimethylammonium chloride and also homo- and copolymers of dimethylaminoethyl (meth)acrylate which are optionally quaternized with, for example, methyl chloride.

- Further suitable crosslinkers are multifunctional bases capable of forming ionic crosslinks. Examples of such crosslinkers are polyamines or their quaternized salts. Examples of polyamines are ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine and polyethyleneimines and also polyamines having molar masses of up to 4 000 000 in each case.

## 11

The crosslinkers are generally present in an amount of from 0.001 to 20% and preferably from 0.01 to 14% by weight, based on the total amount of monomers.

- 5 The polymerization is initiated in the generally customary manner, by means of an initiator. But the polymerization may also be initiated by electron beams acting on the polymerizable aqueous mixture. However, the polymerization may also be initiated in the absence of initiators of the abovementioned
- 10 kind, by the action of high energy radiation in the presence of photoinitiators. Useful polymerization initiators include all compounds which decompose into free radicals under the polymerization conditions, for example peroxides, hydroperoxides, hydrogen peroxides, persulfates, azo compounds and redox
- 15 catalysts. The use of water-soluble initiators is preferred. In some cases it is advantageous to use mixtures of different polymerization initiators, for example mixtures of hydrogen peroxide and sodium peroxodisulfate or potassium peroxodisulfate. Mixtures of hydrogen peroxide and sodium peroxodisulfate may be
- 20 used in any proportion. Examples of suitable organic peroxides are acetylacetone peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, tert-amyl perpivalate, tert-butyl perpivalate, tert-butyl perneohexanoate, tert-butyl perisobutyrate, tert-butyl per-2-ethylhexanoate,
- 25 tert-butyl perisononanoate, tert-butyl permaleate, tert-butyl perbenzoate, di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, dicyclohexyl peroxydicarbonate, di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate, dimyristyl peroxydicarbonate, diacetyl peroxydicarbonate, allyl peresters, cumyl peroxyneodecanoate, tert-butyl
- 30 per-3,5,5-trimethylhexanoate, acetyl cyclohexylsulfonyl peroxide, dilauryl peroxide, dibenzoyl peroxide and tert-amyl perneodecanoate. Particularly suitable polymerization initiators are water-soluble azo initiators, e.g.,
- 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride,
- 35 2,2'-azobis(N,N'-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride, 2-(carbamoyleazo)isobutyronitrile,
- 2,2'-azobis-[2-(2'-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride and 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid). The polymerization initiators mentioned are used in customary amounts, for example in amounts
- 40 of from 0.01 to 5%, preferably from 0.05 to 2.0%, by weight, based on the monomers to be polymerized.

Useful initiators also include redox catalysts. In redox catalysts, the oxidizing component is at least one of the

- 45 above-specified per compounds and the reducing component is for example ascorbic acid, glucose, sorbose, ammonium or alkali metal bisulfite, sulfite, thiosulfate, hyposulfite, pyrosulfite or

## 12

sulfide, or metal salts, such as iron(II) ions or sodium hydroxymethylsulfoxylate. The reducing component in the redox catalyst is preferably ascorbic acid or sodium sulfite. Based on the amount of monomers used in the polymerization, from  $3 \times 10^{-6}$  to 1 mol% may be used for the reducing component of the redox catalyst system and from 0.001 to 5.0 mol% for the oxidizing component of the redox catalyst, for example.

When the polymerization is initiated using high energy radiation, the initiator used is customarily a photoinitiator. Photoinitiators include for example  $\alpha$ -splitters, H-abstracting systems or else azides. Examples of such initiators are benzophenone derivatives such as Michler's ketone, phenanthrene derivatives, fluorene derivatives, anthraquinone derivatives, thioxanthone derivatives, coumarin derivatives, benzoin ethers and derivatives thereof, azo compounds such as the abovementioned free-radical formers, substituted hexaarylbiimidazoles or acylphosphine oxides. Examples of azides are: 2-(N,N-dimethylamino)ethyl 4-azidocinnamate, 2-(N,N-dimethylamino)ethyl 4-azidonaphthyl ketone, 2-(N,N-dimethylamino)ethyl 4-azidobenzoate, 5-azido-1-naphthyl 2'-(N,N-dimethylamino)ethyl sulfone, N-(4-sulfonylazidophenyl)maleimide, N-acetyl-4-sulfonylazidoaniline, 4-sulfonylazidoaniline, 4-azidoaniline, 4-azidophenacyl bromide, p-azidobenzoic acid, 2,6-bis(p-azidobenzylidene)cyclohexanone and 2,6-bis(p-azidobenzylidene)-4-methylcyclohexanone. Photoinitiators, if used, are customarily used in amounts of from 0.01 to 5% of the weight of the monomers to be polymerized.

Polymers prepared by polymerization of the abovementioned monoethylenically unsaturated acids and optionally monoethylenically unsaturated comonomers and having a molecular weight greater than 5 000, preferably greater than 50 000, are subsequently crosslinked (postcrosslinked, gel crosslinked) by reaction with compounds which have at least two groups that are reactive toward acid groups. This reaction can take place at room temperature or else at elevated temperatures of up to 220 °C.

Suitable reactive groups were already mentioned above; that is, hydroxyl, amino, epoxy, isocyanate, ester, amido and aziridino groups, as well as examples of such crosslinkers.

Further suitable crosslinkers for postcrosslinking are the multifunctional bases capable of forming ionic crosslinks. Examples of such crosslinkers have already been mentioned above.

## 13

During the postcrosslinkings, crosslinkers are added to the polymers bearing acid groups or salts thereof in amounts of from 0.5 to 25% by weight, preferably from 1 to 15% by weight, based on the amount of polymer used.

5

The crosslinked polymers are preferably used in fully or partially neutralized form. The degree of neutralization is preferably within the range from 25 to 100%, especially within the range from 50 to 100%. Useful neutralizing agents include:

- 10 alkali metal bases or ammonia/amines. Preference is given to the use of aqueous sodium hydroxide solution or aqueous potassium hydroxide solution. However, neutralization may also be effected using sodium carbonate, sodium bicarbonate, potassium carbonate or potassium bicarbonate or other carbonates or bicarbonates or
- 15 ammonia. Moreover primary, secondary and tertiary amines may be used. Neutralization may be effected before, during or after the polymerization.

Industrial processes useful for preparing the inventive polymers

- 20 include all processes which are customarily used to make superabsorbents, as described for example in Chapter 3 of "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998.

- 25 Polymerization in aqueous solution is preferably conducted as a gel polymerization. It involves 10-70% strength by weight aqueous solutions of the monomers and optionally of a suitable grafting base being polymerized in the presence of a free-radical initiator by utilizing the Trommsdorff-Norrish effect.

30

The polymerization reaction may be carried out at from 0 to 150°C, preferably at from 10 to 100°C, not only at atmospheric pressure but also at superatmospheric or reduced pressure. As is customary, the polymerization may also be conducted in a

- 35 protective gas atmosphere, preferably under nitrogen.

By subsequently heating the polymer gels at from 50 to 130°C, preferably at from 70 to 100°C, for from 1 to 10 hours, the performance characteristics of the polymers can be further

- 40 improved.

Preference is given to hydrogel-forming polymers which have been surface-postcrosslinked. Surface postcrosslinking may be carried out in a conventional manner using dried, ground and classified

- 45 polymer particles.

## 14

To effect surface postcrosslinking, compounds capable of reacting with the functional groups of the polymers by crosslinking are applied to the surface of the hydrogel particles, preferably in the form of an aqueous solution. The aqueous solution may contain 5 water-miscible organic solvents. Suitable solvents are alcohols such as methanol, ethanol, i-propanol or acetone.

Suitable postcrosslinkers include for example:

- 10 - di- or polyglycidyl compounds such as diglycidyl phosphonates or ethylene glycol diglycidyl ether, bischlorohydrin ethers of polyalkylene glycols,
  - alkoxysilyl compounds,
- 15 - polyaziridines, aziridine compounds based on polyethers or substituted hydrocarbons, for example bis-N-aziridinomethane,
  - polyamines or polyamidoamines and also their reaction
- 20 products with epichlorohydrin,
  - polyols such as ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, glycerol, methyltriglycol, polyethylene glycols having an average molecular weight  $M_w$  of 200-10 000,
- 25 di- and polyglycerol, pentaerythritol, sorbitol, the ethoxylates of these polyols and their esters with carboxylic acids or carbonic acid such as ethylene carbonate or propylene carbonate,
- 30 - carbonic acid derivatives such as urea, thiourea, guanidine, dicyandiamide, 2-oxazolidinone and its derivatives, bisoxazoline, polyoxazolines, di- and polyisocyanates,
  - di- and poly-N-methylol compounds such as, for example,
- 35 methylenebis(N-methylolmethacrylamide) or melamine-formaldehyde resins,
  - compounds having two or more blocked isocyanate groups such as, for example, trimethylhexamethylene diisocyanate blocked
- 40 with 2,2,3,6-tetramethylpiperidin-4-one.

If necessary, acidic catalysts may be added, for example p-toluenesulfonic acid, phosphoric acid, boric acid or ammonium dihydrogenphosphate.

45

## 15

Particularly suitable postcrosslinkers are di- or polyglycidyl compounds such as ethylene glycol diglycidyl ether, the reaction products of polyamidoamines with epichlorohydrin and 2-oxazolidinone.

5

The crosslinker solution is preferably applied by spraying with a solution of the crosslinker in conventional reaction mixers or mixing and drying equipment such as Patterson-Kelly mixers, DRAIS turbulence mixers, Lödige mixers, screw mixers, plate mixers,

- 10 fluidized bed mixers and Schugi-Mix. The spraying of the crosslinker solution may be followed by a heat treatment step, preferably in a downstream dryer, at from 80 to 230°C, preferably at from 80 to 190°C, particularly preferably at from 100 to 160°C, for from 5 minutes to 6 hours, preferably from 10 minutes to 2
- 15 hours, particularly preferably from 10 minutes to 1 hour, during which not only cracking products but also solvent fractions can be removed. But the drying may also take place in the mixer itself, by heating the jacket or by blowing in a preheated carrier gas.

20

The aluminosilicates may be added before, during or after the polymerization. The aluminosilicate may be added not only as such but also in the form of the individual components, as aluminate and as silicate. In the case of the latter variant, the

- 25 individual components may be added separately and independently of each other before, during or after the polymerization. In all cases, the aluminosilicate is added before drying and before surface postcrosslinking. The aluminosilicate is generally added as an aqueous suspension or in powder form. When added as
- 30 individual components, aluminate and silicate are preferably added in the form of an aqueous alkaline solution.

The pH of the hydrogel-forming polymers according to the invention is within the range from 3 to 7, preferably within the

35 range from 4 to 6, and particularly preferably within the range from 4.5 to 6. The polymers of the invention are notable for high permeability through swollen gel (minimal gel blocking) and for odor control properties. They nonetheless have the high absorption capacity required for practical use.

- 40 The permeability may be expressed as Saline Flow Conductivity (SFC) and as Wicking Index (see US 5,599,335 and EP-761 191 A). The polymers have an SFC value of from 15 to  $400 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ , preferably from 60 to  $400 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ .

- The CRC (Centrifuge Retention Capacity) is generally within the
- 45 range from 10 to 50 g/g, preferably from 25 to 40 g/g, especially from 28.5 to 40 g/g.

The AUL (Absorption under Load) (0.7 psi) is generally within the

16

range from 10 to 50 g/g, preferably 20-40 g/g, especially 26-40 g/g.

The present invention further provides for the use of the hydrogel-forming polymers as absorbents for aqueous fluids, such as water, blood, urine, etc., for formulating cosmetic preparations, as consolidators and/or binders of fibrous sheet materials containing reactive groups and also as drilling fluids and cement slurries in petroleum production.

10

Preference is given to the use as superabsorbent polymers (SAPs) in hygiene articles, for example diapers, tampons or sanitary napkins.

15 The present invention further provides hygiene articles comprising

- (A) a fluid-pervious topsheet
- (B) a fluid-impervious backsheet
- 20 (C) a core positioned between (A) and (B) and comprising
  - (C1) 10-100% by weight of the hydrogel forming polymer of the invention and
  - (C2) 0 - 90% by weight of hydrophilic fiber material
  - (D) optionally a tissue layer positioned directly above and below
  - 25 said core (C) and
  - (E) optionally an acquisition layer positioned between (A) and (C).

Hygiene articles for the purposes of the present invention

30 include incontinence pads and incontinence briefs for adults, diapers, tampons, sanitary napkins.

The fluid-pervious topsheet (A) is the layer which is in direct contact with the skin of the wearer. Its material generally

35 comprises customary synthetic and cellulosic fibers or films of polyesters, polyolefins, rayon or natural fibers such as cotton. In the case of non-woven materials the fibers are generally joined together by binders such as polyacrylates. Preferred materials are polyesters, rayon and blends thereof, polyethylene

40 and polypropylene.

The fluid-impervious layer (B) is generally a sheet of polyethylene or polypropylene.

45 The core (C) includes not only the hydrogel-forming polymer (C1) of the invention but also hydrophilic fiber material (C2). By hydrophilic is meant that aqueous fluids are rapidly distributed

## 17

across the fibers. The fiber material is usually cellulose, modified cellulose, rayon, polyesters such as polyethylene terephthalate. Particular preference is given to cellulose fibers such as pulp. Fibers generally have a diameter of 1 - 200  $\mu\text{m}$ ,  
5 preferably 10 - 100  $\mu\text{m}$ . Fibers also have a minimum length of 1 mm.

The fraction of hydrophilic fiber material based on the total amount of the core is preferably 20 - 80% by weight, particularly  
10 preferably 40 - 70% by weight.

Diaper construction and shape is common knowledge and described for example in EP-A-0 316 518 and EP-A-0 202 127.

## 15 Description of test methods:

Centrifuge retention capacity (CRC)

This method measures the free swellability of the hydrogel in a  
20 teabag.  $0.2000 \pm 0.0050$  g of dried hydrogel (particle size fraction 106-850  $\mu\text{m}$ ) is sealed into a teabag 60 x 85 mm in size. The teabag is then soaked for 30 minutes in the test solution (at least 0.83 l of saline / 1 g of polymer powder). The teabag is then centrifuged for 3 minutes at 250 g. The amount of liquid  
25 absorbed is determined by weighing the centrifuged teabag.

The test solution used is preferably 0.9% by weight saline or synthetic urine. Synthetic urine is prepared according to the following recipe:

30

0.42 g/l of anhydrous magnesium sulfate

4.50 g/l of potassium chloride

7.60 g/l of sodium chloride

18.0 g/l of urea

35

0.34 g/l of calcium sulfate dihydrate

3.54 g/l of potassium dihydrogenphosphate

0.745 g/l of disodium hydrogenphosphate

0.001 g/l of Triton X-100 (t-octylphenol with 9-10 ethylene oxide

units).

40

Absorbency under load (AUL) (0.7 psi)

The measuring cell for determining AUL 0.7 psi is a Plexiglas cylinder 60 mm in internal diameter and 50 mm in height.

45 Adhesively attached to its underside is a stainless steel sieve bottom having a mesh size of 36  $\mu\text{m}$ . The measuring cell further includes a plastic plate having a diameter of 59 mm and a weight



## 18

which can be placed in the measuring cell together with the plastic plate. The weight of the plastic plate and of the weight totals 1345 g. AUL 0.7 psi is determined by measuring the weight of the empty Plexiglas cylinder and of the plastic plate and recorded as  $W_0$ . 0.900  $\pm$  0.005 g of hydrogel-forming polymer (particle size distribution: 150 - 800  $\mu$ m) is then weighed into the Plexiglas cylinder and distributed very uniformly over the stainless steel sieve. The plastic plate is then carefully placed in the Plexiglas cylinder, the entire unit is weighed and the weight is recorded as  $W_a$ . The weight is then placed on the plastic plate in the Plexiglas cylinder. A ceramic filter plate 120 mm in diameter and 0 in porosity is then placed in the middle of a Petri dish 200 mm in diameter and 30 mm in height and sufficient 0.9% by weight sodium chloride solution is introduced for the surface of the liquid to be level with the filter plate surface without the surface of the filter plate being wetted. A round filter paper 90 mm in diameter and < 20  $\mu$ m in pore size (black ribbon 589 from Schleicher & Schüll) is subsequently placed on the ceramic plate. The Plexiglas cylinder containing hydrogel-forming polymer is then placed with plastic plate and weight on top of the filter paper and left there for 60 minutes. At the end of this period, the complete unit is removed from the filter paper and Petri dish and subsequently the weight is removed from the Plexiglas cylinder. The Plexiglas cylinder containing swollen hydrogel is weighed together with the plastic plate and the weight recorded as  $W_b$ .

AUL is calculated by the following equation:

$$\text{AUL 0.7 psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

#### Saline Flow Conductivity (SFC)

The test method for determining the SFC is described in U.S. 5,599,335.

#### Wicking Index

The test method for determining the Wicking Index is described in EP 0 761 191.

#### Measuring the pH of hydrogel-forming polymer

100 ml of 0.9% by weight NaCl solution are magnetically stirred at moderate speed in a 150 ml beaker without air being drawn into the solution. This solution is admixed with 0.5  $\pm$  0.001 g of hydrogel-forming polymer and stirred for 10 minutes. After 10

19

minutes, the pH of the solution is measured with a pH glass electrode, the value not being read off until it is stable, but at the earliest after 1 minute.

#### 5 Determination of odor control properties

To determine the odor control properties of the polymers according to the invention, 0.5 g of the in-test polymer of particle size fraction 106-850  $\mu\text{m}$  is stirred up with 10 ml of a sample of genuine urine. The samples were sealed and controlled to  $T=37^\circ\text{C}$  for 3 hours. The odor was assessed by 10 people who awarded marks on a 4-point scale according to their personal perception of the intensity of odor:

- 15      1 = no odor  
         2 = weak odor  
         3 = strong odor  
         4 = extremely strong odor

20 The marks awarded by the individual assessors were summed and the sum total divided by the number of assessors. The results of these investigations are reported in Tables 1 to 3.

The Examples given below illustrate the invention.

25

#### Inventive Example 1:

Under adiabatic conditions, a 5 l wide-neck cylindrical reaction flask is charged with 2902 g of deionized water cooled to  $15^\circ\text{C}$ ,  
30 and 1040 g of acrylic acid and also 5.72 g of pentaerythritol triallyl ether are dissolved therein. Nitrogen is passed into the monomer solution (about 2 l/min for about 20 min), to lower the oxygen content. At a content of 1.5 ppm of  $\text{O}_2$ , a solution of 0.52 g of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride in 25 g  
35 of deionized water is added. After passing in further  $\text{N}_2$  and an  $\text{O}_2$  content of 1.3 ppm, 0.165 g of 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution, diluted with 12 g of deionized water, is added and finally, at an  $\text{O}_2$  content of 1.0 ppm, 0.0208 g of ascorbic acid dissolved in 15 g of deionized water is added. The ensuing polymerization, in the course of  
40 which the temperature rises to about  $75^\circ\text{C}$ , produces a solid gel which is subsequently subjected to mechanical comminution. 1000 g of the comminuted gel are admixed with 8 g of a synthetic trioctahedral sheet silicate bearing the mineralogical designation Saponite [SKS-20 from HOECHST AG] suspended in  
45 210.8 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution (to produce a 73 mol% neutralized acrylic acid) and passed twice through a

20

mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C, then ground and sieved.

The product obtained has the following physical data, all measured in 0.9% saline: centrifuge retention = 35 g/g, absorbency under load AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

20 g of the product thus obtained were sprayed with a homogeneous solution consisting of 0.5 g of 1,2-propanediol, 0.5 g of water, 10 0.02 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 0.015 g of aluminum sulfate in a powder mixing assembly (WARING blender) and heat-treated at 140 °C for 60 min.

The product obtained has the performance data reported in Table 15 1.

Inventive Example 2:

1000 g of the comminuted gel obtained as per Inventive Example 1 20 are admixed with 9.6 g of sodium silicate solution (27% by weight based on SiO<sub>2</sub>) and 0.26 g of sodium aluminate, both dissolved in 210.8 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution (to produce a 73 mol% neutralized acrylic acid) and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C, 25 ground and sieved.

The product obtained has the following physical data, all measured in 0.9% saline: centrifuge retention = 36 g/g, absorbency under load AUL (0.3 psi) = 11 g/g.

30

20 g of the product thus obtained are surface postcrosslinked similarly to Inventive Example 1. The product obtained has the performance data reported in Table 1.

35 Comparative Example 1:

Inventive Example 1 is repeated without a sheet silicate. Instead, neutralization is effected solely using 213 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution.

40

The surface postcrosslinking of the powder thus obtained is likewise carried out similarly to Inventive Example 1. The product obtained differs from the products of Inventive Examples 1 and 2 essentially by substantially lower permeability (SFC), 45 ie. liquid is only very slow to pass through the swollen gel layer. Performance data are reported in Table 1.

Inventive Example 3:

- Under adiabatic conditions, a 5 l wide-neck cylindrical reaction flask is charged with 2900 g of deionized water cooled to 15°C, and 1040 g of acrylic acid and also 10.4 g of pentaerythritol triallyl ether are dissolved therein. Nitrogen is passed into the monomer solution (about 2 l/min for about 20 min), to lower the oxygen content. At a content of 1.5 ppm of O<sub>2</sub>, a solution of 0.135 g of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride in 25 g of deionized water is added. After passing in further N<sub>2</sub> and an O<sub>2</sub> content of 0.8 ppm, 0.0425 g of 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, diluted with 12 g of deionized water, is added and finally, at an O<sub>2</sub> content of about 0.08 ppm, 0.0054 g of ascorbic acid dissolved in 15 g of deionized water is added. The ensuing polymerization, in the course of which the temperature rises to about 80°C, produces a solid gel which is subsequently subjected to mechanical comminution. 1000 g of the comminuted gel are admixed with 9.6 g of a sodium silicate solution (27% by weight based on SiO<sub>2</sub>) and 2.6 g of sodium aluminate, both dissolved in 210.8 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution (to produce a 73 mol% neutralized acrylic acid) and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C, then ground and sieved.
- The product obtained has the following physical data, all measured in 0.9% saline: centrifuge retention = 32 g/g, absorbency under load AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

- 20 g of the product thus obtained were sprayed with a homogeneous solution consisting of 0.8 g of 1,2-propanediol, 1.2 g of water, 0.04 g of 2-oxazolidinone and 0.024 g of aluminum sulfate in a powder mixing assembly (WARING blender) and heat-treated at 175°C for 60 min.

- The product obtained has the performance data reported in Table 1.

Inventive Example 4:

- Under adiabatic conditions, a 5 l wide-neck cylindrical reaction flask is charged with 2900 g of deionized water cooled to 15°C, and 38.4 g of sodium silicate solution (27% by weight based on SiO<sub>2</sub>) and 1040 g of acrylic acid and also 10.4 g of pentaerythritol triallyl ether are dissolved therein. Nitrogen is passed into the monomer solution (about 2 l/min for about 20 min), to lower the oxygen content. At a content of 1.5 ppm of O<sub>2</sub>, a solution of 0.135 g of 2,2'-azobis(2-amidinopropane)

## 22

- dihydrochloride in 25 g of deionized water is added. After passing in further  $N_2$  and an  $O_2$  content of 0.8 ppm, 0.0425 g of 35%  $H_2O_2$  solution, diluted with 12 g of deionized water, is added and finally, at an  $O_2$  content of about 0.8 ppm, 0.0054 g of
- 5 ascorbic acid dissolved in 15 g of deionized water is added. The ensuing polymerization, in the course of which the temperature rises to about  $80^\circ C$ , produces a solid gel which is subsequently subjected to mechanical comminution. 1000 g of the comminuted gel are admixed with 2.6 g of sodium aluminate dissolved in 210.8 g
- 10 of 50% aqueous sodium hydroxide solution (to produce a 73 mol% neutralized acrylic acid) and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above  $150^\circ C$ , then ground and sieved.
- 15 The product obtained has the following physical data, all measured in 0.9% saline: centrifuge retention = 32 g/g, absorbency under load AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

- 20 g of the product thus obtained were sprayed with a homogeneous
- 20 solution consisting of 0.8 g of 1,2-propanediol, 1.2 g of water, 0.04 g of 2-oxazolidinone and 0.024 g of aluminum sulfate in a powder mixing assembly (WARING blender) and heat-treated at  $175^\circ C$  for 60 min.

- 25 The product obtained has the performance data reported in Table 1.

## Comparative Example 2:

- 30 Inventive Example 3 is repeated without sodium silicate and sodium aluminate. Instead, neutralization is effected solely using 213 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution.

- The surface postcrosslinking of the powder thus obtained is
- 35 carried out similarly to Inventive Example 3. The product obtained differs from the products of Inventive Examples 3 and 4 essentially by lower permeability (SFC). Performance data are reported in Table 1.

- 40 Comparative Example 3:

- Inventive Example 3 is repeated except that only 9.6 g of sodium silicate solution (27% by weight strength based on  $SiO_2$ ), dissolved in 213 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution, are
- 45 added to work up 1000 g of comminuted gel. No sodium aluminate is used.

## 23

The surface postcrosslinking of the powder thus obtained is likewise carried out similarly to Inventive Example 3. The product obtained differs from the products of Inventive Examples 3 and 4 essentially by lower permeability (SFC), ie. liquid is only very slow to pass through the swollen gel layer. Performance data are reported in Table 1.

## Comparative Example 4:

10 Inventive Example 3 is repeated, except that only 2.6 g of sodium aluminate, dissolved in 213 g of 50% by weight aqueous sodium hydroxide solution, are added to work up 1000 g of the comminuted gel. No sodium silicate is used.

15 The surface postcrosslinking of the powder thus obtained is likewise carried out similarly to Inventive Example 3. The product obtained differs from the products of Inventive Examples 3 and 4 essentially by lower permeability (SFC), ie. liquid is only very slow to pass through the swollen gel layer. Performance data are reported in Table 1.

Inventive Example 5:

A WERNER & PFLEIDERER laboratory kneader having a working capacity of 2 l is evacuated to 980 mbar by means of a vacuum pump and a previously separately prepared monomer solution which has been cooled to about 25°C and inertized by passing nitrogen into it is sucked into the kneader. The monomer solution has the following composition: 686 g of deionized water, 431 g of acrylic acid, 335 g of NaOH 50%, 1.18 g of polyglycol diacrylate. While stirring (11 rpm), 172 g of a 50% aqueous suspension of zeolite A product [WESSALITH®S (Slurry) from DEGUSSA AG] are sucked in via a dropping funnel. To improve inertization, the kneader is evacuated and then filled with nitrogen. This operation is repeated 3 times. Then a solution of 1.2 g of sodium persulfate, dissolved in 6.8 g of deionized water, is sucked in, followed after a further 30 seconds by a further solution consisting of 0.024 g of ascorbic acid dissolved in 4.8 g of deionized water. After a nitrogen purge a preheated jacket heating circuit at 75°C is switched over to the kneader jacket and the stirrer speed is increased to 96 rpm. Following the onset of polymerization and the reaching of  $T_{max}$ , the jacket heating circuit is switched back to bypass, and the batch is postpolymerized for 15 minutes without heating/cooling, subsequently cooled and discharged. The resulting gel particles are dried at above 150°C, subsequently ground and sieved.

## 24

300 g of the thus obtained product of particle size distribution 75-800  $\mu\text{m}$  were sprayed with a homogeneous solution consisting of 4.5 g of 1,2-propanediol, 10.5 g of water and 0.09 g of ethylene glycol diglycidyl ether in a powder mixing assembly and

5 heat-treated at 180°C for 50 min.

The product obtained has the performance data reported in Table

1.

Inventive Example 6:

10

A WERNER & PFLEIDERER laboratory kneader having a working capacity of 2 l is evacuated to 980 mbar by means of a vacuum pump and a previously separately prepared monomer solution which has been cooled to about 25°C and inertized by passing nitrogen

15 into it is sucked into the kneader. The monomer solution has the following composition: 686 g of deionized water, 431 g of acrylic acid, 335 g of NaOH 50%, 1.18 g of polyglycol diacrylate (molecular weight = 494). While stirring (11 rpm), 172 g of a 50% aqueous suspension of zeolite A product [WESSALITH® S (Slurry)

20 from DEGUSSA AG] are sucked in via a dropping funnel. To improve inertization, the kneader is evacuated and then filled with nitrogen. This operation is repeated 3 times. Then a solution of 1.2 g of sodium persulfate, dissolved in 6.8 g of deionized water, is sucked in, followed after a further 30 seconds by a

25 further solution consisting of 0.024 g of ascorbic acid dissolved in 4.8 g of deionized water. After a nitrogen purge a preheated jacket heating circuit at 75°C is switched over to the kneader jacket and the stirrer speed is increased to 96 rpm. Following the onset of polymerization yet before the reaching of  $T_{\text{max}}$ , which

30 can be determined by online capture of the viscosity and temperature data, 86 g of a 50% aqueous suspension of a zeolite A product [WESSALITHS® S (Slurry) from DEGUSSA AG] are added to the kneader using a metering pump. Following the reaching of  $T_{\text{max}}$ , the jacket heating circuit is switched back to bypass, and the batch

35 is postpolymerized for 15 minutes without heating/cooling, subsequently cooled and discharged. The resulting gel particles are dried at above 150°C, subsequently ground and sieved.

300 g of the thus obtained product of particle size distribution  
40 75-800  $\mu\text{m}$  were sprayed with a homogeneous solution consisting of 4.5 g of 1,2-propanediol, 10.5 g of water and 0.09 g of ethylene glycol diglycidyl ether in a powder mixing assembly and heat-treated at 180°C for 50 min.

45 The product obtained has the performance data reported in Table 1.

Comparative Example 5:

Inventive Example 6 is repeated without addition of a zeolite suspension.

5

The surface postcrosslinking of the powder thus obtained is likewise carried out similarly to Inventive Examples 5 and 6. The product obtained differs from the products of Inventive Examples 5 and 6 essentially by substantially lower permeability (SFC).

10 Performance data are reported in Table 1.

Inventive Example 7:

A 10 l capacity polyethylene vessel thoroughly insulated by  
15 foamed plastic material is charged with 4005 g of deionized water. 500 g of sodium bicarbonate are suspended in this initial charge, and 2000 g of acrylic acid are metered into the stirred suspension at such a rate that excessive foaming due to ensuing CO<sub>2</sub> evolution is avoided. At this point an emulsion of 1.3 g of  
20 sorbitan monococoate in 100 g of deionized water and 5 g of allyl methacrylate are added and the solution is further inertized by passing nitrogen into it. This is followed by the addition of the initiator system consisting of 1.66 g of  
2,2'-azobisamidinopropane dihydrochloride, dissolved in 20 g of  
25 deionized water, 3.33 g of potassium peroxodisulfate, dissolved in 150 g of deionized water, and also 0.3 g of ascorbic acid, dissolved in 25 g of deionized water, the components being added in succession with stirring. The reaction solution is then left to stand without stirring. The ensuing polymerization, in the  
30 course of which the temperature rises to about 90°C, produces a solid gel.

1000 g of the gel thus prepared are mechanically comminuted in the presence of a suspension of 240 g of a zeolite A product  
35 [WESSALITH® XD from DEGUSSA AG] in 470 g of deionized water and subsequently treated once more in a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C and ground. The product thus obtained exhibits excellent permeability through swollen gel even in the non surface postcrosslinked state.

40

100 g of the polymer powder thus prepared are sprayed with a solution of 3.9 ml of water, 0.075 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 0.075 g of aluminum sulfate in a laboratory mixing assembly and heat-treated at 120°C for 120 min. The  
45 material obtained is characterized by further improved permeability and excellent wicking properties, as evident from Table 2. In addition, the polymer exhibits excellent permeability



## 26

and wicking properties for sheep blood, indicating the suitability of such products for use in the femcare sector.

Inventive Example 8:

5

1000 g of the solid gel prepared as per Inventive Example 7 are mechanically comminuted in the presence of a suspension of 150 g of a zeolite A product [WESSALITH® XD from DEGUSSA AG] in 200 g of 50% NaOH and 300 g of deionized water and subsequently treated

10 once more in a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C and ground. The product obtained exhibits good permeability through swollen gel even in the non surface postcrosslinked state as evident from Table 2.

15 100 g of the polymer powder thus prepared are sprayed with a solution of 3.9 ml of water, 0.075 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 0.075 g of aluminum sulfate in a laboratory mixing assembly and heat-treated at 120°C for 120 min. The material obtained is characterized by further improved

20 permeability and good wicking properties, as evident from Table 2.

Comparative Example 6:

25 1000 g of the solid gel prepared as per Inventive Example 7 are mechanically comminuted in the presence of only 200 g of 50% NaOH and 300 g of deionized water and then treated once more in a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C and ground.

30

100 g of the polymer powder thus prepared are sprayed with a solution of 3.9 ml of water, 0.075 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 0.075 g of aluminum sulfate in a laboratory mixing assembly similarly to Inventive Examples 7 and 8 and

35 heat-treated at 120°C for 120 min. The material obtained is characterized by insufficient permeability and only moderate wicking properties, as evident from Table 2.

Inventive Example 9:

40

1000 g of acidic gel of Inventive Example 1 are mixed with 13 g of a zeolite A product [WESSALITH® P from DEGUSSA AG], suspended in 210 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution, and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are

45 dried at above 150°C, then ground and sieved.

## 27

The surface postcrosslinking of the product thus obtained is carried out as described in Inventive Example 1. The material obtained is characterized by a performance as reported below in Table 3.

5

Inventive Example 10:

1000 g of acidic gel of Inventive Example 1 are mixed with 13 g of a deodorizing powder of the zeolite type [ABSCENTS® 1000 from UOP], suspended in 210 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution, and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C, then ground and sieved.

15 The surface postcrosslinking of the product thus obtained is carried out as described in Inventive Example 1. The material obtained is characterized by a performance as reported below in Table 3.

20 Inventive Example 11:

1000 g of acidic gel of Inventive Example 1 are mixed with 13 g of a deodorizing powder of the zeolite type [ABSCENTS® 2000 from UOP], suspended in 210 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution, and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C, then ground and sieved.

The surface postcrosslinking of the product thus obtained is carried out as described in Inventive Example 1. The material obtained is characterized by a performance as reported below in Table 3.

Inventive Example 12:

35

1000 g of acidic gel of Inventive Example 1 are mixed with 13 g of a molecular sieve of the zeolite type [MOLSIV® ADSORBENTS 5A from UOP], suspended in 210 g of 50% aqueous sodium hydroxide solution, and passed twice through a mixing extruder. The resulting gel particles are dried at above 150°C, then ground and sieved.

The surface postcrosslinking of the product thus obtained is carried out as described in Inventive Example 1. The material obtained is characterized by a performance as reported below in Table 3.

Inventive Example 13:

1000 g of acidic gel of Inventive Example 1 are mixed with 13 g  
 5 of a molecular sieve of the zeolite type [MOLSIV® ADSORBENTS 13X  
 from UOP], suspended in 210 g of 50% aqueous sodium hydroxide  
 solution, and passed twice through a mixing extruder. The  
 resulting gel particles are dried at above 150°C, then ground and  
 sieved.

10

The surface postcrosslinking of the product thus obtained is  
 carried out as described in Inventive Example 1. The material  
 obtained is characterized by a performance as reported below in  
 Table 3.

15

Table 1:

20	Ex-ample	Alumino-silicate based on acrylic acid	in NaCl 0.9%		in synth. urine		SFC X 10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> s/g	Odor
			CRC g/g	AUL 0.7 g/g	CRC g/g	AUL 0.7 g/g		
25	Inv.1	3	29	26	30.0	22.4	30	1.7
	Inv.2	1% of silicate 0.1% Na-Al	28.5	25.4	26.4	20.6	28	2.0
30	Comp.1		29	26	22.4	18.3	10	3.3
	Inv.3	1% silicate 1% Na-Al	24.3	23.7	24.6	21.3	152	1.5
35	Inv.4	1% of silicate 1% Na-Al	25.8	23.6	24.8	22.6	139	1.7
	Comp.2		25.8	22.6	19.0	15.1	51	3.5
40	Comp.3	1% of silicate	25	23	24.1	20.4	55	3.1
	Comp.4	1% Na Al	25.3	23.1	23.9	19.6	56	2.6
	Inv.5	20	27.6	21.4	25.1	19.8	121	1.6
	Inv.6	10	28.7	19.8	25.6	18.2	85	2.0
	Comp.5		29.9	14.3	23.6	10.6	18	3.6

45

29

Table 2:

5	Example	Alumino- silicate based on acrylic acid %	SFC $\times 10^{-7}$ $\text{cm}^3\text{s/g}$	Odor	Wicking Index min
10	Inv.7	79	280	2.1	3
	Inv.8	50	105	1.8	11
15	Comp.6		13	3.4	36

Table 3:

20	Ex- ample	Alumino- silicate based on acrylic acid %	In NaCl 0.9%		In synth. urine		Odor	Wicking Index min.
			CRC g/g	AUL 0.7 g/g	CRC g/g	AUL 0.7 g/g		
25	Inv.9	5	28.8	25.3	29.0	22.5	19	1.8
	Inv.10	5	28.3	25.6	27.7	22.6	25	1.5
	Inv.11	5	27.8	26.1	25.6	22.9	27	1.9
	Inv.12	5	28.2	25.8	23.8	21.9	21	1.5
30	Inv.13	5	28.4	25.7	23.7	22.4	24	1.7
	Comp.1	-	29	26	22.4	18.3	10	3.1

35 Hydrogel-forming polymers obtained according to Inventive Examples 1 to 13, when compared with the polymers obtained in the comparative examples, have excellent absorption quality and quantity and possess improved swollen-hydrogel stability especially at high salt contents, an enhanced permeability and

40 improved odor control properties.

45

259/ch

We claim:-

- 5 1. Hydrophilic swellable hydrogel-forming polymer comprising aluminosilicate.
2. The polymer of claim 1 containing units derived from acid group-containing olefinically unsaturated monomers and/or salts thereof.
- 10 3. The polymer of claim 1 or 2 containing units derived from  $\alpha, \beta$ -ethylenically unsaturated  $C_3$ - $C_8$ -mono- or -dicarboxylic acids and/or salts thereof.
- 15 4. The polymer of any of the preceding claims, comprising from 0.05 to 100% by weight of aluminosilicate, based on the polymer weight without aluminosilicate.
- 20 5. The polymer of any of the preceding claims, wherein said aluminosilicate is based on an aluminosilicate having a mica or zeolite structure.
- 25 6. The polymer of claim 5, wherein said aluminosilicate is based on a zeolite of the formula
$$M_{2/z}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$
where M is H or a mono- or divalent metal, z corresponds to the valency of M, x is from 1.8 to 12 and y is from 0 to 8.
- 30 7. An absorbent article comprising at least one polymer as claimed in any of claims 1 to 6.
- 35 8. The absorbent article of claim 7 in the form of a hygiene article comprising
  - (A) a fluid-pervious topsheet,
  - (B) a fluid-impervious backsheet,
  - (C) a core positioned between (A) and (B) and comprising
    - 40 (C1) 10 - 100% by weight of said hydrogel-forming polymer
    - (C2) 0 - 90% by weight of hydrophilic fiber material,
  - (D) optionally a tissue layer positioned directly above and below said core (C) and
  - 45 (E) optionally an acquisition layer positioned between (A) and (C).

## 31

9. The method of using the polymer of any of claims 1 to 6 for absorbing aqueous fluids, dispersions and emulsions.
10. The method of claim 9 for use as an absorbent for body fluids, especially in hygiene articles.

10 259/ch

15

20

25

30

35

40

45

Hydrophilic swellable hydrogel-forming polymers comprising aluminosilicate

5 Abstract

Hydrophilic swellable hydrogel-forming polymers comprising aluminosilicate are useful as superabsorbents for aqueous fluids.

10

15

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: small spots

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**